

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИМПЕРАТОРА ПЕТРА I»

Н.С. КОВАЛЕВ
Е.Н. ОТАРОВА

**УТИЛИЗАЦИЯ РЕГЕНЕРАТОВ ИОНООБМЕННЫХ
СМОЛ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И РЕМОНТЕ
АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ**

Монография

Воронеж
2018

Печатается по решению научно-технического совета
Воронежского государственного аграрного университета

УДК [691.168 + 691.54] : 625.852 / 855

ББК 39.311 : 38. 32 / 33

К 56

Р е ц е н з е н т ы:

заведующий кафедрой промышленного транспорта, строительства и геодезии Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова, доктор технических наук, профессор

С.И. Сушков;

доктор технических наук, профессор
кафедры строительства и эксплуатации автомобильных дорог
Воронежского технического университета

О.В. Рябова

Ковалев Н.С.

К 56 Утилизация регенератов ионообменных смол при строительстве и ремонте автомобильных дорог / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова. – Воронеж : ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2018. – 171 с.

ISBN 978-5-7267-1010-5

Монография посвящена проблеме утилизации регенератов ионообменных смол и стоков сахарофинадных заводов при строительстве цемента-минеральных оснований и асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог и улучшению их структурно-механических свойств.

Издание предназначено для углубленного изучения дисциплин «Инженерное оборудование территории» и «Материаловедение», а также для научных работников, инженеров, занятых в сфере строительства и эксплуатации автомобильных дорог, и может быть использовано студентами землеустроительных и дорожно-строительных специальностей при курсовом и дипломном проектировании.

Ил. 96. Табл. 27. Библиограф.: 195

ISBN 978-5-7267-1010-5

© Ковалев Н.С., Отарова Е.Н., 2018

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени Петра I», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Основные затраты (около 60-70%) при строительстве автомобильных дорог приходятся на сооружение дорожной одежды и в первую очередь на два конструктивных слоя: покрытие и основание. В процессе строительства, реконструкции и ремонта автодорог используются большие объемы кондиционного природного минерального сырья в виде песка, щебня, гравия, минерального порошка, запасы которых истощаются со временем.

Для снижения стоимости строительства необходима замена дорогостоящих привозных материалов местными. В районах, где отсутствуют месторождения прочных каменных материалов, возникает необходимость в разработке различных методов укрепления минеральными вяжущими веществами местных грунтов и малопрочных материалов при строительстве оснований. Это позволит повысить прочность, водо- и морозостойкость, а следовательно, устойчивость и долговечность конструктивных слоев дорожных одежд.

Одним из перспективных направлений совершенствования технологии устройства оснований дорожных одежд, укрепленных минеральными материалами, является применение химических добавок. Добавки относятся к одному из самых универсальных, доступных способов регулирования процесса производства и свойств строительных изделий и конструкций, однако стоимость их достаточно высока.

Охрана природы является одной из основных задач народного хозяйства, в связи с чем очистка сточных вод в последнее время приобрела важное значение. Разнообразие сточных вод металлообрабатывающих производств по составу загрязнений, а также вследствие присутствия в них большого количества высокотоксичных веществ делает проблему очистки сточных вод сложной и ответственной задачей. Применение ионообменного метода в системе очистки сточных вод гальванических цехов и фарфорового производства изоляторов позволяет ежегодно возвращать в технологический процесс для повторного использования сотни кубометров частично обессоленной воды. Утилизация регенератов, получаемых при очистке сточных вод, представляет определенные трудности.

В монографии рассматриваются вопросы применения регенератов для регулирования свойств цементов при изготовлении цементно-минеральных смесей, применения ваграночного гранулированного шлака, смеси его с другими минеральными материалами (щебень) в асфальтобетонных смесях, активации природных каменных материалов и получения модифицированных минеральных порошков.

На основании лабораторных исследований структурно-механических свойств асфальтобетона с использованием ваграночных гранулированных шлаков и регенератов ионообменных смол доказано, что их можно применять для изготовления асфальтобетонных смесей как однокомпонентного состава минеральной части, так и в смеси с природными каменными материалами.

Регенераты ионообменных смол можно утилизировать и использовать в качестве активатора минеральной поверхности природных каменных материалов и активных добавок при изготовлении асфальтобетонных смесей и минеральных порошков.

Применение регенератов ионообменных смол при изготовлении асфальтобетонных смесей снижает их стоимость, упрощает технологию изготовления и существенно улучшает структурно-механические свойства.

Вовлечение этих материалов в технологический процесс дорожного строительства позволит сократить площади, занимаемые полигонами и свалками, на которых они хранятся и оказывают негативное воздействие на окружающую среду, расширить ресурсную базу отрасли, повысить качество оснований и покрытий автомобильных дорог и существенно снизить их стоимость.

ГЛАВА 1. ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТОВ И ЦЕМЕНТОБЕТОНОВ

1.1. Виды добавок для цементов и цементобетонов

Химические добавки органического и неорганического происхождения, вводимые в цементобетон, применяются с целью [9, 12, 14, 156]:

снижения расхода цемента;

улучшения технологических свойств цементобетонной смеси (удобоукладываемость, однородность, нерасслаиваемость и т.д.);

регулирования процессов схватывания, твердения бетона; сокращения продолжительности тепловой обработки бетона, ускорения сроков его распалубливания и загрузки при естественном выдерживании;

придания уложенному бетону способности твердения в зимнее время без обогрева;

повышения прочности и морозостойкости бетона и т.д.

В общем виде все добавки для цементов в зависимости от основного воздействия на свойства цемента или технологию его изготовления подразделяют на:

компоненты вещественного состава;

регулирующие свойства цемента;

технологические, облегчающие процесс помола цемента, но не оказывающие существенного влияния на его свойства.

Добавки-компоненты вещественного состава по роли в процессе гидратации и твердения подразделяют на:

активные минеральные;

наполнители.

Добавки, регулирующие свойства цемента, по характеру регулируемых свойств подразделяют на:

регулирующие основные строительно-технические свойства цемента;

регулирующие специальные свойства цемента.

Добавки, регулирующие основные строительно-технические свойства цемента, подразделяют на:

регуляторы сроков схватывания (ускорители и замедлители начала схватывания цемента);

ускорители твердения – повышающие начальную прочность цемента;

повышающие прочность – повышающие активность цемента в возрасте, установленном стандартами на продукцию для марочной прочности;

пластификаторы – снижающие водопотребность цемента.

Добавки, *регулирующие специальные свойства цемента*, подразделяют на:

водоудерживающие – повышающие седиментационную устойчивость цементного теста, снижающие водоотделение;

гидрофобизирующие – повышающие устойчивость цемента к воздействию влаги воздуха;

регулирующие объемные (линейные) деформации цементного камня (расширение или усадку цемента);

регулирующие тепловыделение – снижающие или повышающие теплоту гидратации за установленный срок;

улучшающие декоративные свойства цементов – повышающие белизну, а также придающие или улучшающие цвет;

регулирующие тампонажно-технические свойства цементов.

1.2. Влияние химических добавок на свойства цементных составов

Химические добавки способны регулировать свойства цемента в нужном направлении. При введении их в сырьевую смесь улучшается кристаллизация основных минералов в клинкере, благодаря чему повышаются прочностные показатели цемента (марка цемента); при обжиге сырьевой смеси формируются новые минералы, обладающие специфической структурой, что способствует получению особо быстротвердеющих цементов [138].

Добавки, вызывающие повышение марки цемента на заводах-изготовителях (кренты), применяются очень широко. Например, добавки модифицированных лигносульфатов АСТМ-2, вводимые в количестве 0,15-0,20% при помоле клинкера, улучшают реологические свойства цемента [145, 146, 184, 185].

Для ускорения твердения бетона используют различные способы:

механический – повышение удельной поверхности цемента или активизация бетонной смеси;

тепловой – пропаривание и теплопрогрев;

химический – введение добавок, ускоряющих твердение.

В настоящее время широко используются пути совершенствования технологии бетона с применением достижений физико-химии, особенно для ускорения сроков схватывания и твердения бетона. Исследование и применение химических добавок в цементобетон развивается быстрыми темпами.

Применение добавок снижает трудозатраты при производстве бетонных работ, позволяет направленно влиять на структуру бетонов, темпы твердения, улучшать их свойства и повышать качество.

Наиболее эффективным методом интенсификации твердения бетона в настоящее время является тепловая обработка [11, 12, 13, 15, 013, 139]. Однако энергозатраты при этом способе весьма существенны, что заставляет искать пути ускорения твердения цемента путем использования более дешевых химических добавок.

Довольно часто используется сульфат натрия. Введение в бетон сернокислого натрия в количестве 0,5-2,0% от массы цемента примерно на 20% сокращает время термообработки бетона до достижения им требуемой прочности [12].

Исследования, проведенные НИИЖБ и Красноярским Промстройниипроектom [139], показали, что более целесообразно использовать комбинированные методы ускорения твердения бетонов – ускорители твердения и термовлажностную обработку. Введение 3% комплексных добавок адипината натрия и нитрата кальция обеспечило наибольший прирост прочности при прогреве бетона в интервале 40-80 °С, что позволило сократить энергозатраты и существенно снизить время термовлажностной обработки.

Большое распространение получили комплексные добавки нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК) и нитрит-нитрат кальция (ННК). Интенсивность действия ННХК и ННК на процессы ускорения твердения объясняется их взаимодействием с

клинкерными минералами цемента и продуктами гидратации с образованием труднорастворимых солей и двойных солей гидратов [153, 185]. Введение в бетон добавок ускорителей твердения при тепловой обработке значительно интенсифицирует набор прочности бетона и дает возможность сократить время тепловой обработки.

В начале 80-х годов в России была принята программа по производству специальных продуктов для применения в бетон.

Интенсивность твердения бетона при термовлажностной обработке можно осуществить введением добавок пластификаторов и суперпластификаторов, снижающих водопотребность бетонной смеси. Разработчиком этих добавок – суперпластификаторов – являлся Московский научно-исследовательский институт железобетона. С 1980 по 2013 г. было построено несколько заводов по производству суперпластификаторов: в г. Новомосковске Тульской области, г. Кингисеппе Ленинградской области, г. Первоуральске Свердловской области и г. Владимире Московской области, мини-заводы в Минске и Краснодаре. На сегодняшний день заводы в городах Новомосковск, Первоуральск и Кингисепп объединяет холдинг «Полипласт», являющийся крупнейшим производителем химических добавок для бетона и железобетона в России.

Суперпластификаторы являются в основном синтетическими полимерными веществами, которые вводятся в цементобетон в количестве 0,1-1,2% от массы цемента [38, 147, 148, 176].

Суперпластификаторы выпускаются по технологии сложного органического синтеза, являясь заводским продуктом, вырабатываемым по строго установленной технологии, с нормируемыми химическими показателями. Они обладают стабильным качеством и наиболее эффективны.

Основным действующим компонентом этих суперпластификаторов является полиметиленафталинсульфонат.

Преимущества пластификаторов заключаются в следующем: экономия цемента. Для получения равнопрочного бетона одинаковой подвижности с применением пластификатора С-3 и без него на один куб бетонной смеси расходуется цемента на 15% меньше. Достигается это за счет снижения количества воды затворения. Но для сохранения необходимой подвижности

смеси производители обязательно вводят суперпластификаторы или пластификаторы в бетон. Таким образом одновременно снижается водоцементное соотношение и при этом не снижается подвижность;

без ущерба для прочности железобетонных конструкций повышается подвижность смеси. Это особенно актуально для монолитного строительства, где часто применяются бетононасосы и автобетононасосы, требующие для нормальной работы бетон с подвижностью П4-П5 (осадка конуса от 16 см);

увеличение окончательных прочностных характеристик до 25%;

возможность без особых проблем заливать густоармированные конструкции: колонны, узкие опалубки стен и так далее;

получение составов повышенной плотности (высокая непроницаемость), что положительно сказывается на водонепроницаемости железобетонных конструкций в целом;

повышение морозостойкости (вплоть до F350) и трещиностойкости;

снижение усадки твердеющего бетона;

возможность получать высокопрочные бетоны, с показателями прочности на сжатие свыше 100 МПа. К примеру: бетонный образец марки М-350 (В25) 28-суточного возраста обладает прочностью на сжатие всего лишь 25 МПа, то есть в четыре раза меньшей. Применяя специальные модификаторы, возможно получить смесь с марочной прочностью, превышающей марку используемого при затворении цемента;

заводы, выпускающие ЖБИ, получают свою выгоду от использования пластификаторов за счет сокращения времени пропаривания или снижения температуры в камерах, а это существенная экономия энергоресурсов, ускорение оборачиваемости формооснастки и, как следствие, увеличение объемов производства;

увеличивается сцепляемость арматуры с бетоном в 1,5 раза.

Положительные результаты применения суперпластификаторов с комплексными добавками для дорожных бетонов приводятся в работах многих ученых [19, 25, 194]. Авторами доказано, что можно усилить пластифицирующий эффект и

увеличить прочность бетона при использовании комплексных химических добавок с меньшим содержанием дорогостоящих суперпластификаторов типа С-3.

1.3. Классификация добавок для бетонов и строительных растворов

Классификация добавок для бетонов и строительных растворов приведена в ГОСТ 24211-2008 [30]:

1. *Добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей:*

а) пластифицирующие:
суперпластифицирующие;
пластифицирующие;

б) водоредуцирующие:
суперводоредуцирующие;
водоредуцирующие;

в) стабилизирующие;

г) регулирующие сохраняемость подвижности;

д) увеличивающие воздухо- (газо) содержание.

2. *Добавки, регулирующие свойства бетонов и растворов:*

а) регулирующие кинетику твердения:

ускорители;
замедлители;

б) повышающие прочность;

в) снижающие проницаемость;

г) повышающие защитные свойства по отношению к стальной арматуре;

д) повышающие морозостойкость;

е) повышающие коррозионную стойкость;

ж) расширяющие.

3. *Добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства:*

а) противоморозные:
для «холодного» бетона;
для «теплого» бетона;

б) гидрофобизирующие.

4. *Минеральные добавки:*

а) минеральные добавки в зависимости от характера взаимодействия с продуктами гидратации цемента подразделяют на типы:

тип I – активные минеральные;

тип II – инертные минеральные;

б) активные минеральные добавки подразделяют на следующие группы:

обладающие вяжущими свойствами;

обладающие пуццолановой активностью;

обладающие одновременно вяжущими свойствами и пуццолановой активностью.

На первом месте в этой классификации показаны суперпластификаторы. Суперпластификаторы позволяют уменьшить водопотребность цементных систем на 10-30 %, что обеспечивает значительный прирост марочной прочности. Однако пластификаторы и суперпластификаторы первого и второго поколений, включая С-3, мельмент и т.п., замедляют гидратацию алита, что снижает прочность цементного камня в ранние сроки и является серьезным недостатком данного направления исследований [148].

В связи с этим актуальна проблема поиска собственно ускорителей твердения, которые стимулируют гидратацию клинкерных минералов либо улучшают структуру цементного камня.

Охрана природы является одной из основных задач народного хозяйства, в связи с чем очистка сточных вод в последнее время приобрела важное значение. Разнообразие сточных вод металлообрабатывающих производств по составу загрязнений, а также вследствие присутствия в них большого количества высокотоксичных веществ делает проблему очистки сточных вод сложной и ответственной задачей. Применение ионообменного метода в системе очистки сточных вод позволяет ежегодно возвращать в технологический процесс для повторного использования сотни кубометров частично обессоленной воды.

Утилизация регенератов ионообменных смол представляет определенные трудности. В составе регенератов содержатся разнообразные соли, которые в той или иной мере способны

влиять на свойства цемента и цементно-минеральных смесей, а также являться активаторами минеральной поверхности каменных материалов и активными добавками при изготовлении асфальтобетонных смесей.

С этой целью нами проведены исследования по изучению:
регенератов ионообменных смол в качестве:

добавок, регулирующих основные строительные свойства цемента (ускорители и замедлители начала схватывания цемента, повышающие начальную прочность цемента, повышающие активность цемента в возрасте, установленном стандартами на продукцию для марочной прочности, снижающие водопотребность цемента);

активатора минеральной поверхности и активных добавок при изготовлении асфальтобетонных смесей из шлаковых и природных каменных материалов;

модифицированных минеральных порошков для изготовления асфальтобетонных смесей;

регенерационных стоков сахарорафинадных заводов в качестве:

пластифицирующих поверхностно-активных добавок;
регуляторов сроков схватывания и твердения цемента.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА С СОЛЯМИ И РЕГЕНЕРАТАМИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

2.1. Задачи исследования и характеристика регенератов ионообменных смол

Процесс очистки кислотно-щелочных вод заключается в последовательном прохождении промышленных стоков через механический катионитовый и анионитовый фильтры, где происходит освобождение от механических примесей, катионов и анионов соответственно.

Фильтрующим материалом фильтров служит кварцевый песок. Катионовые фильтры загружаются катионитом КУ-2 в водородной форме, а анионитовые – анионитом АН-31 или АВ-17 в гидроксильной форме [18].

Восстановление обменной емкости ионитовых смол осуществляется: катионита – 1-2 н. растворами сильных кислот (соляной, азотной, серной); анионита – 1 н. раствором едкого натра. В результате регенерации получают элюаты.

Учитывая многообразие регенератов ионообменных смол, а также многокомпонентный состав каждого из регенератов, первой задачей исследований было изучение влияния отдельных солей регенератов на сроки и кинетику схватывания цементного теста [39, 51, 95, 98, 117]. Второй задачей было изучение влияния регенератов на сроки и кинетику схватывания цементного теста [117, 122, 125, 136]. Третьей задачей является прогнозирование влияния регенератов на сроки схватывания и кинетику твердения цемента на основании химического состава регенератов ионообменных смол [95, 98].

Было изучено влияние на сроки схватывания и кинетику схватывания, кинетику твердения следующих солей, входящих в состав регенератов: NaNO_3 , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NaF , Na_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SiF_6 , FeCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Регенераты ионообменных смол имели следующий химический состав:

регенерат № 1: NaCl – 38,2%; NaNO₃ – 25,6%; Na₂SO₄ – 22,8%; KNO₃ – 8,3%; Na₃PO₄ – 4,4%; Na₂SiO₃ – 0,5%; Fe(NO₃)₂ – 0,1%; Al(NO₃)₃ – 0,1%;

регенерат № 2: Na₂SiF₆ – 65,8%; NaF – 34,2%;

регенерат № 3: NaNO₃ – 68,3 г/л; HNO₃ – 1,2 н;

регенерат № 4: NaNO₃ – 68,3 г/л; Cr(NO₃)₂ – 0,3 г/л; HNO₃ – 1,2 н;

регенерат № 5: Zn(NO₃)₂ – 24,06 г/л; Cr(NO₃)₂ – 4,6 г/л;

регенерат № 6: Cu(NO₃)₂ – 20 г/л; Cr(NO₃)₂ – 6 г/л;

регенерат № 7: NaCl – 69,89%; CaCl₂ – 18,5%; MgCl₂ – 8,16%; Ca(OH)₂ – 3,45%;

регенерат № 8: ZnCl₂ – 30,6%; KCl – 26,7%; NaCl – 15,7%; CaCl₂ – 13,7%; CrCl₃ – 7,5%; FeCl₃ – 5,8%;

регенерат № 9: ZnCl₂ – 74,4%; CrCl₃ – 14,8%; FeCl₃ – 10,8%;

регенерат № 10: Cr(NO₃)₂ – 50,5%; Zn(NO₃)₂ – 25,5%; Fe(NO₃)₂ – 24%;

регенерат № 11: NaF – 78,8%; Na₂SiF₆ – 11,87%; NaNO₃ – 3,3%; HNO₃ – 3,33%; NH₄NO₃ – 1,8%; Zn(NO₃)₂ – 0,4%; Cu(NO₃)₂ – 0,2%; Ni(NO₃)₂ – 0,2%; Te(NO₃)₂ – 0,1%;

регенерат № 12: CaCl₂ – 42,06%; NaCl – 31,61%; Na₂SO₄ – 8,09%; Ca(OH)₂ – 7,07%; NH₄Cl – 6,52%; Zn Cl₂ – 6,06%; NaNO₃ – 3,75%; FeCl₃ – 1,57%;

регенерат № 13: NaF – 57,5%; NaNO₃ – 24,3%; Na₂SiF₆ – 7,1%; CH₃COONa – 3,5%; Ca(NO₃)₂ – 2,9%; Ca(OH)₂ – 2,1%; NH₄NO₃ – 1,8%; Zn(NO₃)₂ – 0,2%; Cu(NO₃)₂ – 0,1%; Te(NO₃)₂ – 0,1%; Ni(NO₃)₂ – 0,1%; NaCl – 0,1%; Na₂SO₄ – 0,1%; Na₃PO₄ – 0,1%;

регенерат № 14: NaNO₃ – 79,26%; CH₃COONa – 11,56%; NH₄NO₃ – 4,2%; HNO₃ – 1,18%; Zn(NO₃)₂ – 0,85%; Na₂SO₄ – 0,23%; NaCl – 0,095%; Cu(NO₃)₂ – 0,05%; Te(NO₃)₂ – 0,02%; Ni(NO₃)₂ – 0,005%;

регенерат № 15: NaNO₃ – 43,72%; KNO₃ – 23,60%; Na₂SO₄ – 16,08%; NaCl – 11,32%; Na₃PO₄ – 3,05%; Al(NO₃)₃ – 1,03%; Fe(NO₃)₂ – 0,84%; Na₂SiO₃ – 0,36%;

регенерат № 16: NaNO₃ – 57,37%; NaCl – 15,08%; KNO₃ – 12,94%; Ca(NO₃)₂ – 4,85%; Ca(OH)₂ – 4,09%; Na₃PO₄ – 2,89%; Fe(NO₃)₂ – 2,16%; Al(NO₃)₃ – 1,36%; Na₂SiO₃ – 0,34%;

регенерат № 17: NaNO_3 – 76,75%; CH_3COONa – 14,10%; NH_4NO_3 – 5,85%; HNO_3 – 1,50%; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – 0,90%; Na_2SO_4 – 0,60%; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – 0,10%; $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ – 0,10%; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,10%; NaCl – 0,10%;

регенерат № 18: CaCl_2 – 41,20%; NaCl – 31,60%; Na_2SO_4 – 8,8%; NH_4Cl – 6,5%; ZnCl_2 – 6,10%; NaNO_3 – 3,7%; FeCl_3 – 1,6%; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,20%;

регенерат № 19: NaF – 65,7%; NaNO_3 – 24,3%; Na_2SiF_6 – 8,8%; KNO_3 – 23,60%; Na_2SO_4 – 16,08%; CH_3COONa – 3,5%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 2,9%; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 2,1%; NH_4NO_3 – 1,8%; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 1,03%; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ – 0,84%; Na_2SiO_3 – 0,36%; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – 0,20%; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – 0,20%; $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ – 0,10%; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 0,10%; NaCl – 0,1%; Na_2SO_4 – 0,1%; Na_3PO_4 – 0,1%;

регенерат № 20: $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 100%.

2.2. Методика определения нормальной густоты цементного теста

Кинетикой твердения цементного камня называется скорость роста прочности цементных систем и ее изменение во времени. Этот показатель является одним из важнейших свойств строительных материалов гидратационного твердения, поэтому уделяется большое внимание ускорению твердения и набору марочной прочности цементных систем. При этом особенно актуально решение проблемы ускорения твердения в ранние сроки – 1-3 суток, так как применение таких быстро твердеющих цементных систем при производстве строительных изделий и конструкций позволяет увеличить оборачиваемость форм и во многих случаях отказаться от тепловлажностной обработки, что обеспечит значительный технико-экономический эффект [148].

Одним из показателей, характеризующих свойства цемента, является его нормальная густота, от величины которой зависят расход цемента и воды, подвижность и удобоукладываемость бетонной смеси. Такие показатели, как сроки схватывания, равномерность изменения объема, также определяются на цементном тесте нормальной густоты.

Нормальной густотой цементного теста считают такую консистенцию его, при которой пестик прибора Вика, погру-

женный в кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5-7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента.

Однако, как неоднократно отмечалось [175], стандарт не ограничивает поставку цемента с ложным схватыванием. Некоторые добавки, вводимые в цементный клинкер для улучшения его свойств, при нарушении технологии введения, а также при отклонении их количества от оптимального приводят к ложному схватыванию.

Для регулирования сроков схватывания в цементный клинкер добавляют при помоле гипс, который энергично взаимодействует с трехкальциевым гидроалюминатом, образуя нерастворимую соль – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\cdot\text{H}_2\text{O}$ – гидросульфалюминат кальция. При недостатке гипса нарушается стехиометрическое соотношение между ним и трехкальциевым алюминатом, он не может связать образующийся трехкальциевый гидроалюминат, и происходит преждевременное схватывание.

У цементов, способных к ложному схватыванию, по методике ГОСТ [31] невозможно определить нормальную густоту цементного теста (НГЦТ). Нами проведена серия экспериментов с целью разработки методики определения НГЦТ у цементов, способных к ложному схватыванию [88]. опыты проводили на цементе марки 500 Брянского цементного завода (выпуск – январь 1981 г.) по следующей методике:

серия № 1 – цементное тесто перетирали согласно методике стандарта 5, 10, 15, 20 минут и после каждого времени растирания определяли глубину погружения прибора Вика;

серия № 2 – цементное тесто растирали в течение 5 минут, оставляли в сферической чашке на 5 минут в покое (накрыв чашку влажной тканью во избежание испарения влаги), затем растирали в течение 5, 10, 15, 20 минут, определяя каждый раз глубину погружения пестика прибора Вика;

серия № 3 – цементное тесто растирали в течение 5 минут, оставляли на 10 минут в покое в сферической чашке, а затем повторно растирали в течение 5, 10, 15, 20 минут, определяя каждый раз глубину погружения пестика прибора Вика;

серия № 4 – цементное тесто перетирали в течение 2 минут, оставляли на 5 минут в покое, а затем опять растирали в течение 3, 5, 10, 15, 20 минут, определяя после каждого времени растирания глубину погружения пестика прибора Вика;

серия № 5 – цементное тесто растирали в течение 2 минут, оставляли в покое на 10 минут, а затем опять растирали в течение 3, 5, 10, 15, 20 минут, определяя каждый раз глубину погружения пестика прибора Вика.

Экспериментальные работы по первой серии опытов показали, что время перетирания существенно влияет на нормальную густоту цементного теста (рис. 1).



Рис. 1. Влияние времени растирания на нормальную густоту цементного теста: цифры на кривых – время растирания, мин.

При растирании цементного теста в течение 5 минут к концу пятой минуты оно загустевало при изменении водоцементного отношения от 0,25 до 0,405, и пестик прибора Вика погружался в него только на 1-8 мм. При времени растирания 10 минут цементное тесто к концу пятой минуты загустевало, а при дальнейшем растирании вновь становилось пластичным, так как механическое воздействие разрушает структуру гидралаюминатов. При увеличении времени растирания до 15 и 20 минут НГЦТ существенно уменьшилась (на 0,15) по сравнению с десятиминутным растиранием. При времени растирания 15 и 20 минут были получены близкие результаты НГЦТ, отличаю-

щиеся друг от друга на 0,025 (рис. 1). Это позволило сделать вывод, что механическое воздействие на цементное тесто в течение 15 минут достаточно для разрушения кристаллической структуры гидроалюмината кальция.

Результаты экспериментов 2-5 серий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Нормальная густота цементного теста с добавками регенератов ионообменных смол

Номер серии	Время с момента затворения, мин.	Время «чистого» перемешивания, мин.	Водоцементное отношение				
			0,26	0,27	0,28	0,29	0,295
			Расстояние от поверхности стекла до пестика, мм				
2	15	10	35	31	28	25	21
	20	15	31	25	23	19	5
	25	20	29	20	15	11	0
	30	25	29	17	13	7	0
3	20	10	33	32	29	21	20
	25	15	31	22	18	14	5
	30	20	30	21	10	5	0
4	10	5	39	33	31	30	20
	15	10	31	30	24	12	5
	20	15	29	29	14	7	0
	25	20	29	28	10	5	0
5	15	5	36	34	32	31	22
	20	10	31	29	26	13	6
	25	15	28	28	15	8	0
	30	20	28	25	10	5	0

Опыты, проведенные по 2 и 3 сериям, также показали, что нормальная густота цементного теста данной партии цемента наблюдается при В/Ц = 0,29. Однако время «чистого» растирания для достижения пластичного теста увеличивается до 20 минут.

В экспериментах по определению нормальной густоты цементного теста принимали время растирания 15 минут с момента затворения.

2.3. Методика проведения экспериментальных работ

В реальных цементобетонных смесях водосодержание смеси соответствует водоцементному отношению В/Ц = 0,33

[143], поэтому при исследовании влияния отдельных солей на сроки схватывания и кинетику твердения водоцементное отношение, во-первых, принимали равным 0,33 и, во-вторых, соответствующим нормальной густоте цементного теста.

Прочность цементного камня определяли на образцах-кубиках с размером ребра 20 мм. Образцы изготавливали в шестигнездных формах со строго параллельными гранями и шлифованными поверхностями, что позволило повысить точность и достоверность экспериментальных данных. Прочность цементного камня определяли как среднее из 6 образцов.

Уплотнение образцов производили на приборе «Встряхивающий столик» при 200 ударах для цементного теста нормальной густоты и 50 ударах для цементного теста при В/Ц = 0,33.

Условия твердения цементного камня были приняты при хранении в воде (каждые 7 суток меняли воду) и на воздухе при нормальных условиях (относительная влажность 95 % при температуре 20 °С).

Сроки схватывания и кинетику схватывания определяли как среднее из 3-4 опытов.

Время растирания цементного теста – 15 минут с момента затворения.

Для проведения экспериментальных работ использовали цемент марки 400 Белгородского цементного завода [26]. Пределы прочности при сжатии и растяжении при изгибе по ГОСТ 10178-85 [31, 32] равны соответственно 41,6 и 4,5 МПа (табл. 2).

Сроки и кинетику схватывания цементного теста с добавками отдельных солей [50, 56, 57, 96, 97, 107, 124, 182, 190] определяли согласно [31, 88] при водоцементном отношении В/Ц = 0,33.

2.4. Влияние отдельных солей, входящих в состав регенератов, на сроки и кинетику схватывания цементного теста

Результаты исследования сроков схватывания приведены в таблице 3, кинетика схватывания представлена на рис. 2-17.

Анализ результатов, представленных в таблице 3, позволяет исследованные соли по влиянию на сроки схватывания разделить на 4 группы:

Таблица 2. Показатели свойств цементов

Наименование показателя	Единица измерения	Цемент завода				
		Новооскольского	Липецкого	Подгоренского	Белгородского	Подгоренского
1. Нормальная густота (НГ)	%	24,0	29,1	26,5	24,5	30
2. Сроки схватывания:						
при НГ						
начало	ч.-мин.	3-42	8-10	2-43	3-07	4-50
конец	ч.-мин.	7-30	10-10	6-25	4-14	8-10
при В/Ц = 0,33						
начало	ч.-мин.	8-05	-	7-40	6-05	5-40
конец	ч.-мин.	14-00	-	12-30	8-05	11-30
3. Тонкость помола (остаток на сите № 008)	%	6,25	7,52	7,60	8,38	7,15
4. Предел прочности при сжатии	МПа	51,0	31,0	32,5	41,6	42,5
5. Предел прочности при изгибе	МПа	6,52	4,5	4,95	4,50	6,02
6. Равномерность изменения объема		выдерживает				
Марка цемента		500	300	300	400	400

1-ая группа – соли, ускоряющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5%) в цементном тесте: NaNO_3 , FeCl_3 , NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$;

2-ая группа – соли, незначительно замедляющие или ускоряющие сроки схватывания при малом содержании (до 0,5%) и ускоряющие – при большем содержании (до 2,5%) в цементном тесте: KNO_3 ; NiNO_3 ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$; Na_2SO_4 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

Таблица 3. Сроки схватывания цемента с отдельными солями регенераторов при водоцементном отношении В/Ц = 0,33

Номер	Состав солей	Содержание соли в цементном тесте, %	Начало схватывания, ч.-мин.	Конец схватывания, ч.-мин.	Время твердения, ч.-мин.
1	2	3	4	5	6
1	NaNO ₃	0,5	5-15	8-05	2-50
		1,5	5-30	7-55	2-25
		2,5	5-00	7-00	2-00
2	FeCl ₃	0,5	5-15	7-45	2-30
		1,5	4-15	7-40	3-25
		2,5	4-15	5-05	0-50
3	NH ₄ Cl	0,5	5-45	6-15	0-30
		1,5	4-25	4-50	0-25
		2,5	4-10	4-35	0-25
4	NaCl	0,5	5-30	6-55	1-25
		1,5	5-20	6-40	1-20
		2,5	5-15	6-40	1-25
5	MgCl ₂	0,5	6-40	7-15	0-35
		1,5	5-35	6-10	0-35
		2,5	5-15	5-45	0-30
6	CaCl ₂	0,5	5-30	6-10	0-40
		1,5	4-20	5-35	1-15
		2,5	4-00	5-15	1-15
7	CdCl ₂	0,5	5-45	8-00	2-15
		1,5	5-30	7-40	2-10
		2,5	5-15	6-40	1-25
8	NiNO ₃	0,5	5-45	8-25	2-40
		1,5	6-05	8-05	2-00
		2,5	5-00	6-15	1-15
9	KNO ₃	0,5	6-55	8-00	1-05
		1,5	6-05	7-40	1-35
		2,5	6-20	6-45	0-25
10	Cr(NO ₃) ₂	0,5	6-25	7-55	1-30
		1,5	5-50	6-55	1-05
		2,5	4-40	5-45	1-05
11	Fe(NO ₃) ₂	0,5	6-00	8-10	2-10
		1,5	5-35	7-40	2-05
		2,5	3-30	4-15	0-45

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
12	Na ₂ SO ₄	0,5	6-30	8-35	2-05
		1,5	5-25	6-30	1-05
		2,5	5-10	6-30	1-20
13	Na ₂ SiF ₆	0,5	10-10	16-00	5-50
		1,5	14-15	17-30	3-15
		2,5	17-50	25-20	7-30
14	Cu(NO ₃) ₂	0,5	13-50	14-55	1-05
		1,5	14-05	15-35	1-30
		2,5	16-00	17-20	1-20
15	Na ₃ PO ₄	0,5	16-20	18-25	2-05
		1,5	19-00	23-00	4-00
		2,5	19-10	26-00	6-50
16	Pb(NO ₃) ₂	0,5	18-30	20-40	2-10
		1,5	40-00	47-30	7-30
		2,5	52-10	62-15	10-05
17	Zn(NO ₃) ₂	0,5	> 60-00	-	-
		1,5	> 60-00	-	-
		2,5	> 60-00	-	-
18	ZnCl ₂	0,5	> 60-00	-	-
		1,5	> 60-00	-	-
		2,5	> 60-00	-	-
19	Cu Cl ₂	0,5	> 60-00	-	-
		1,5	> 60-00	-	-
		2,5	> 60-00	-	-
20	Al(OH) ₃	0,5	1-47	2-42	1-55
		1,5	1-20	2-45	1-25
		3,0	1-33	2-20	0-47
	Цемент	-	6-05	8-05	2-00

3-я группа – соли, замедляющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5 %) в цементном тесте: NaF; Na₂SiF₆; Na₃PO₄; Cu(NO₃)₂;

4-я группа – соли, интенсивно замедляющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5 %) в цементном тесте Zn(NO₃)₂; Pb(NO₃)₂; ZnCl₂; CuCl₂.

Анализ результатов сроков схватывания солей первой группы показывает, что в основном соли представлены хлоридами одно- и двухвалентных металлов (NaCl, MgCl₂, CaCl₂,

CdCl_2), хлоридами аммония (NH_4Cl), нитратами одновалентных металлов (NaNO_3 , NiNO_3) и хлоридом железа (FeCl_3).

Влияние количества добавки на сроки схватывания при использовании одновалентных катионов можно объяснить тем, что катионы данных солей не вступают в реакции присоединения с клинкерными материалами и сохраняются в поровой жидкости [37]. Находящиеся в жидкой фазе одновалентные катионы при разных концентрациях добавки влияют на растворимость клинкерных материалов цемента, степень пересыщения жидкой фазы, фазовый состав и стабильность продуктов новообразований.

Двухвалентные хлориды магния, кальция, кадмия и трехвалентного железа вступают с вяжущими веществами в реакции присоединения, принимают участие в формировании структуры цементного камня [183].

Вторая группа солей представлена в основном солями азотной кислоты (KNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NiNO_3), за исключением Na_2SO_4 . Эффект взаимодействия одновалентных катионов K^+ и Na^+ аналогичен катионам первой группы. То же относится и к катионам Cr^{++} , Fe^{+++} . Анионы также оказывают существенное влияние на сроки схватывания, что видно из сопоставления солей FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, если в состав регенератов входят соли только первой и второй группы, можно с уверенностью утверждать, что данный регенерат будет ускорителем сроков схватывания.

Соли третьей группы представлены анионами F^- , SiF_6^{--} , PO_4^{---} . Замедляющий эффект данных солей, по нашему мнению, сказывается следующим образом: при гидратации клинкерных минералов образуется гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроксид кальция вступает в обменные реакции с NaF , Na_2SiF_6 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Соли, образуемые в результате обменных реакций, мало или практически не растворимы в воде, выпадают в осадок, а понижение щелочности среды вызывает замедление сроков схватывания цементного теста.

Соли четвертой группы представляют собой двухвалентные катионы цветных металлов, атомный вес которых больше, чем у кальция.

Цементное тесто с этими солями практически не твердеет в течение 2-3 суток. Существуют различные теории, объясняющие механизм действия замедлителей сроков схватывания. Наиболее распространенная теория, согласно которой торможение реакции гидратации цемента является следствием образования на поверхности исходных продуктов труднорастворимых экранирующих пленок [153].

Таким образом, если регенераты состоят только из солей 3 и 4 группы, то можно с полной уверенностью утверждать, что они будут являться замедлителями сроков схватывания цемента.

Кинетика схватывания цементного теста с добавками солей представлена на рис. 2-17.

Кривые схватывания цементного теста с солями первой группы, ускоряющими сроки схватывания, расположены левее кривой чистого цемента без добавок (рис. 2-9). С увеличением процентного содержания соли в цементном тесте наклон кривых к оси ординат увеличивается, то есть практически время схватывания с увеличением содержания соли уменьшается.

Кривые схватывания цементного теста с солями второй группы (рис. 10-14) при малом содержании добавки расположены в непосредственной близости (левее или правее) кривой схватывания цемента. При большем содержании в цементном тесте солей второй группы кривые, как правило, расположены левее кривой схватывания чистого цемента, и наклон их к оси ординат значительно круче, то есть также с увеличением добавки сокращается время схватывания.

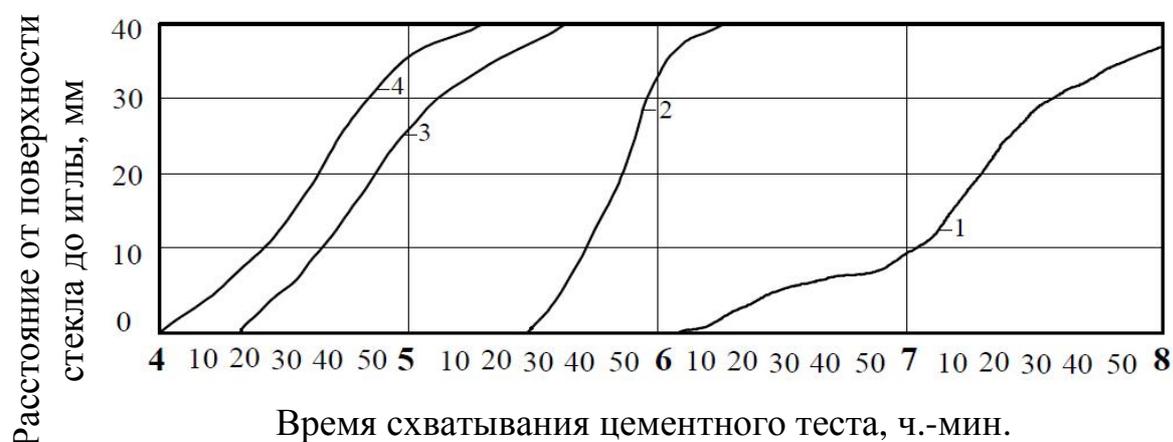


Рис. 2. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой CaCl_2 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

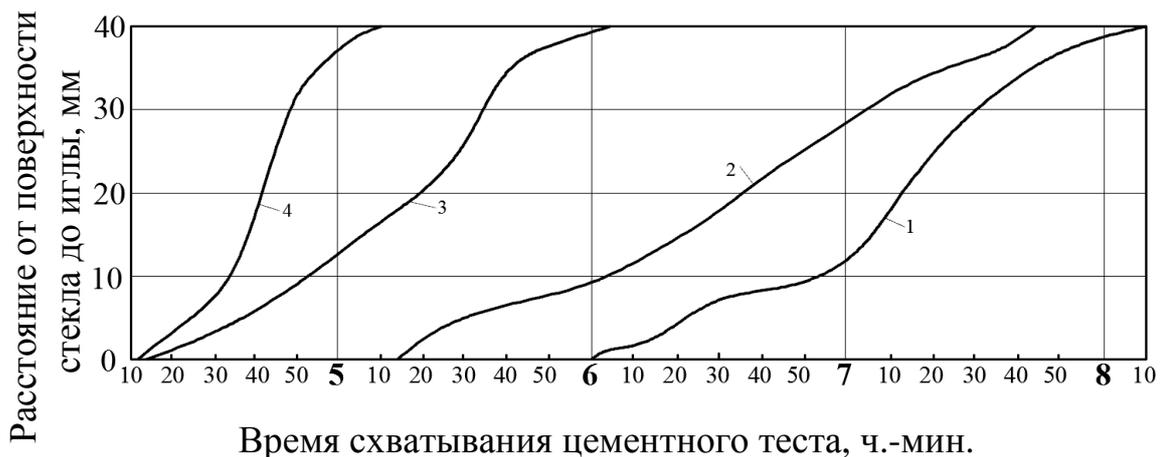


Рис. 3. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой FeCl_3 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

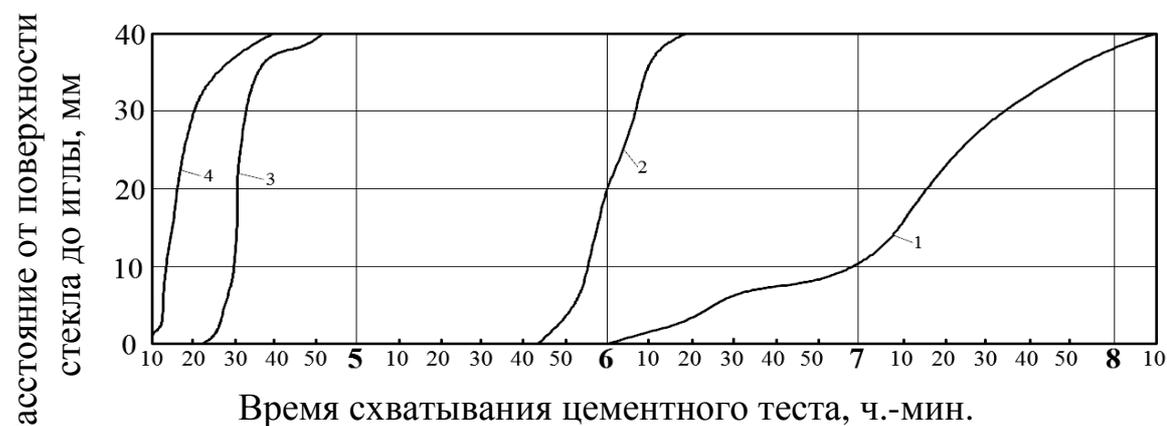


Рис. 4. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой NH_4Cl при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

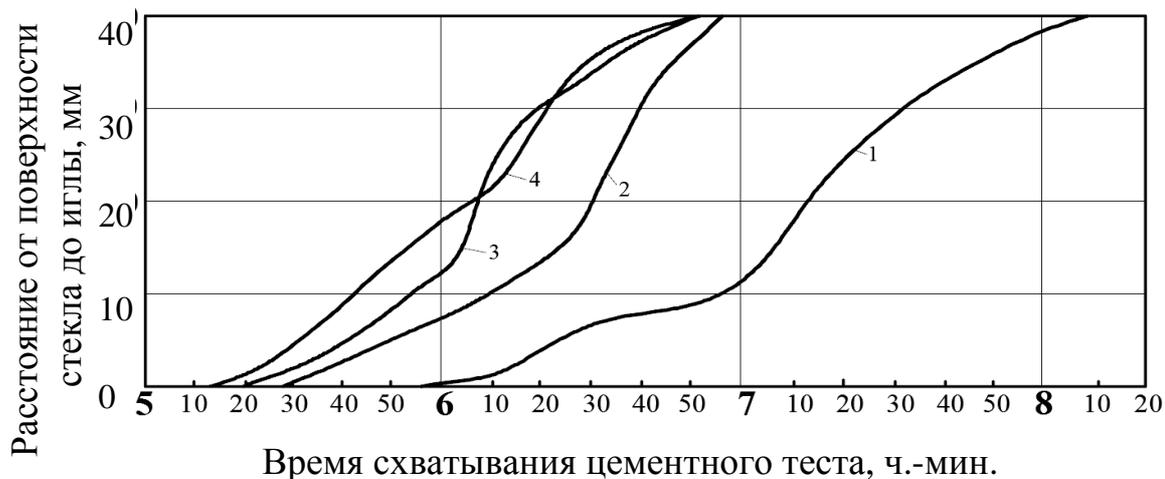


Рис. 5. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой NaCl при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 6. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $MgCl_2$ при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

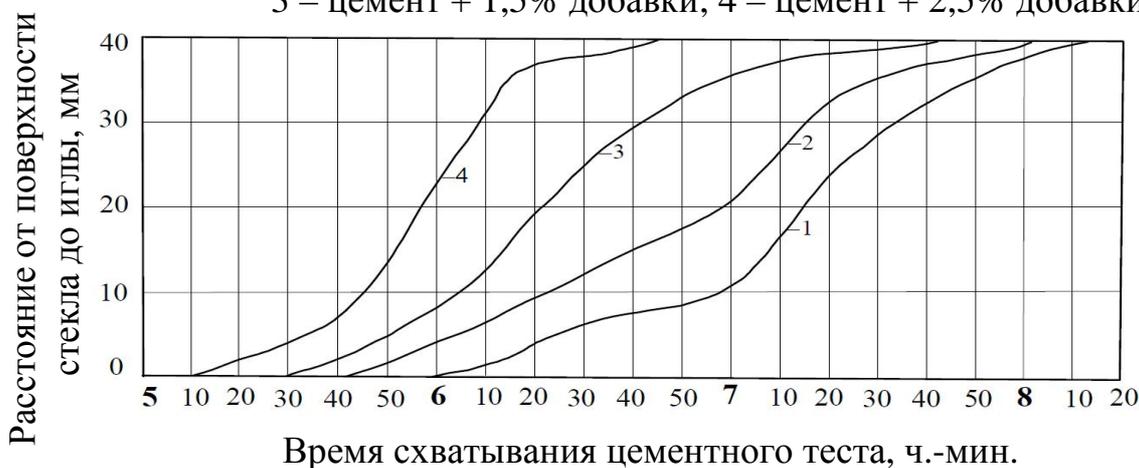


Рис. 7. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $CdCl_2$ при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 8. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $NaNO_3$ при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

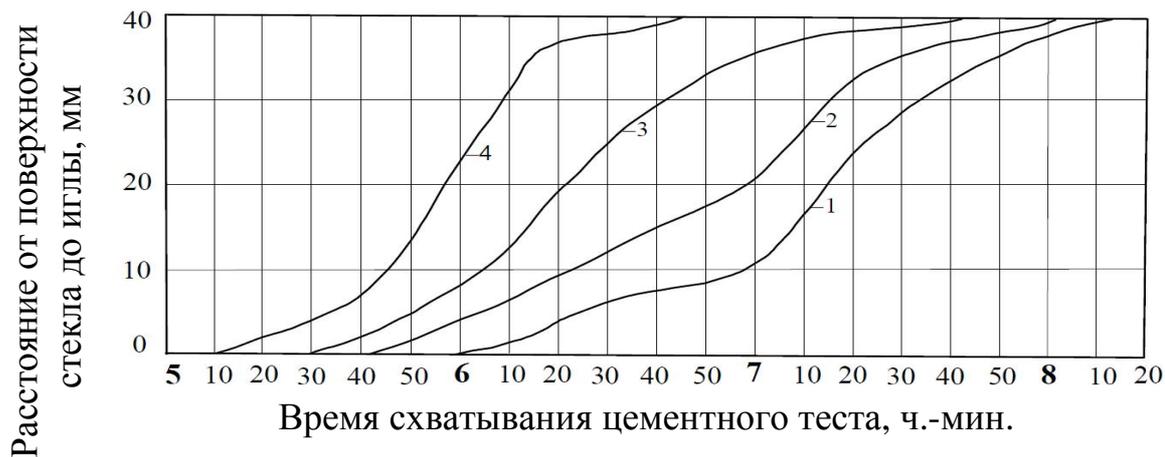


Рис. 9. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой CdCl_2 при $\text{В/Ц} = 0,33$: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 10. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой KNO_3 при $\text{В/Ц} = 0,33$: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

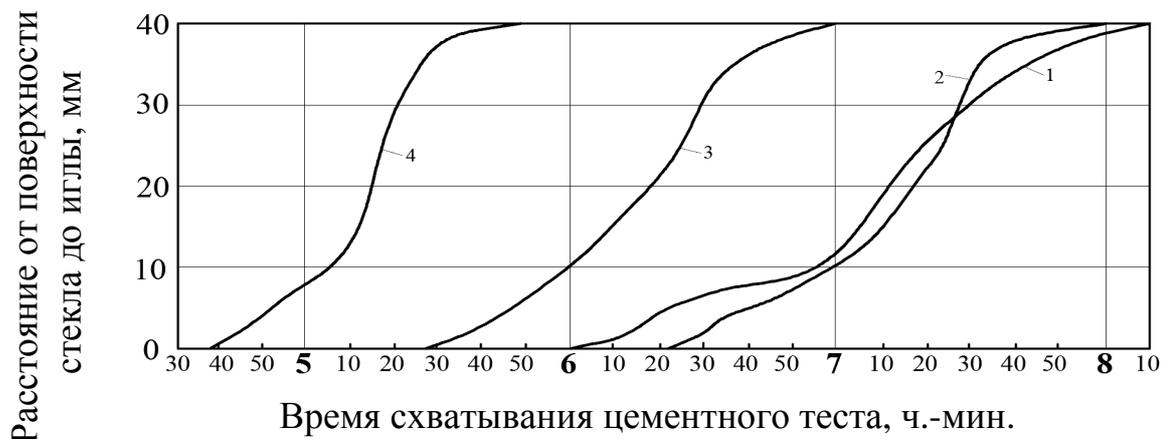


Рис. 11. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{В/Ц} = 0,33$: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

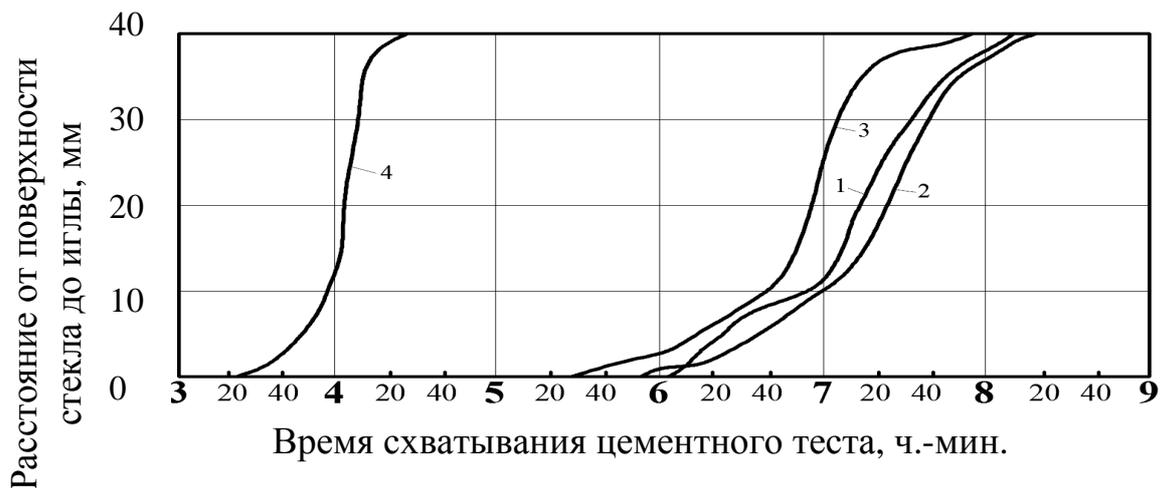


Рис. 12. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

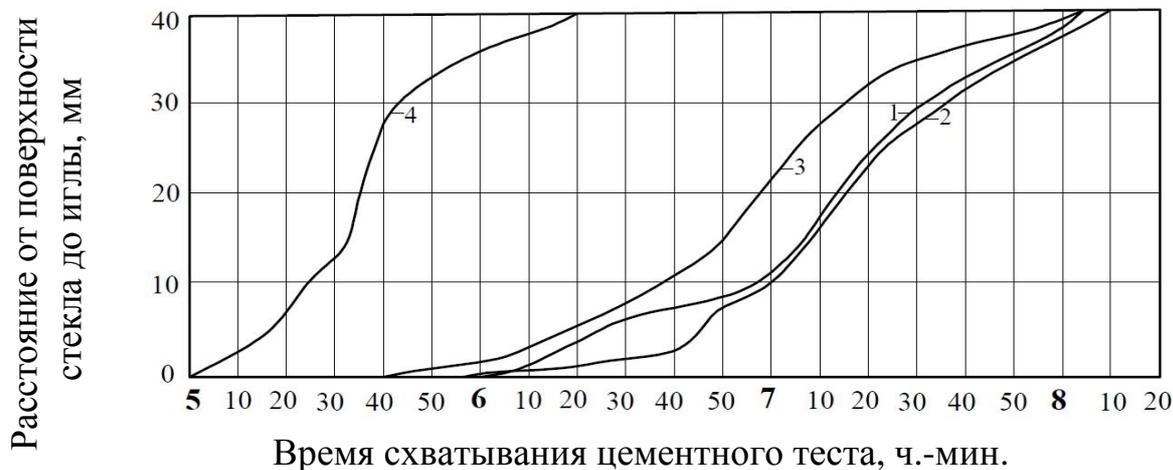


Рис. 13. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой NiNO_3 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

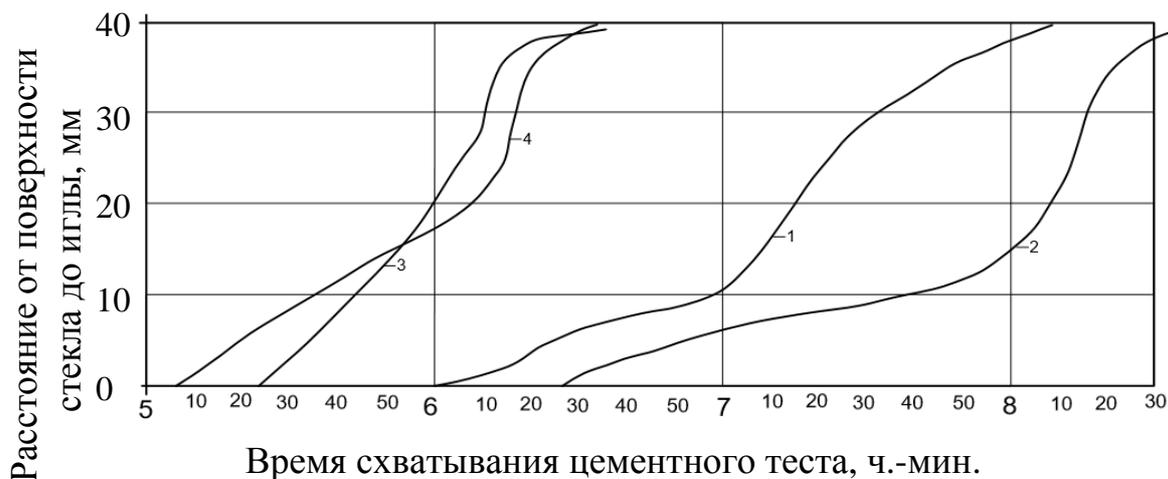


Рис. 14. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой Na_2SO_4 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 15. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой Na_2SiF_6 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 16. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 17. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой Na_3PO_4 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

Кривые схватывания цементного теста с солями третьей группы (рис. 15-17) расположены значительно правее кривой схватывания чистого цемента, затворенного водой. С увеличением содержания соли в цементном тесте в начальный период схватывания на кривых появляется пологий участок и увеличивается время твердения.

2.5. Кинетика твердения цементного теста с добавками солей

Из цементного теста с добавками солей при В/Ц = 0,33 были изготовлены кубики с размером ребра 20 мм; часть этих образцов хранили в воде, а часть – в нормальных условиях твердения (относительная влажность 95% при температуре 20 °С).

Пределы прочности при сжатии определяли в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток с момента изготовления и с момента постановки в воду. Распалубку образцов с солями 1, 2 группы производили через сутки с момента изготовления, а образцы с солями 3, 4 группы – через трое суток с момента изготовления.

Результаты исследования кинетики твердения цементного теста с добавками солей представлены на рис. 18-35 в % от прочности цемента без добавок в возрасте 28 суток и в % от прочности цемента без добавок при хранении образцов в воде в течение 28 суток. Предел прочности при сжатии цемента без добавок в возрасте 28 суток при хранении в нормальных условиях твердения равен 59,6 МПа, а при хранении в воде в этом же возрасте – 68,4 МПа.

Соли первой группы (рис. 18-24), ускоряющие сроки схватывания цемента, существенно увеличивают прочность цементного камня в начальные сроки твердения – 1-7 суток (за исключением солей азотной кислоты).

При хранении образцов в воде прочность при сжатии цементного камня выше, чем при хранении во влажных условиях нормального твердения.

Некоторые из солей первой группы повышают не только прочность цементного камня в начальные сроки твердения, но и марочную прочность цемента (NH_4Cl , CaCl_2 , FeCl_3). Особенно ярко это проявляется при хранении образцов во влажных условиях. Оптимальное содержание солей для получения мак-

симальной прочности во все сроки твердения находится в пределах 1,5-2,5% от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Из всех добавок первой группы только соль NaNO_3 практически не оказывает влияния на кинетику твердения цементного камня.

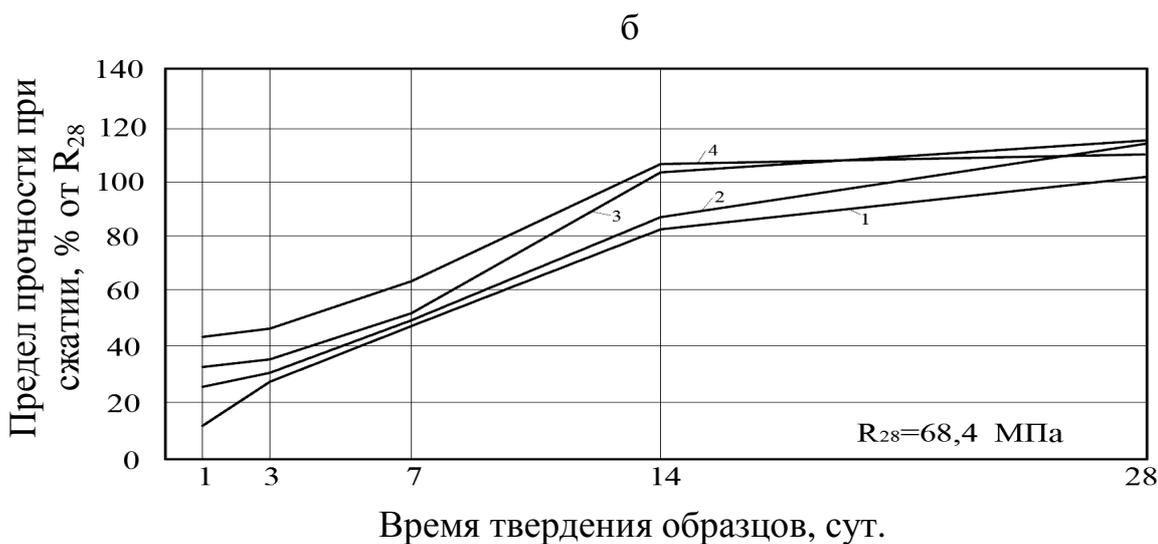
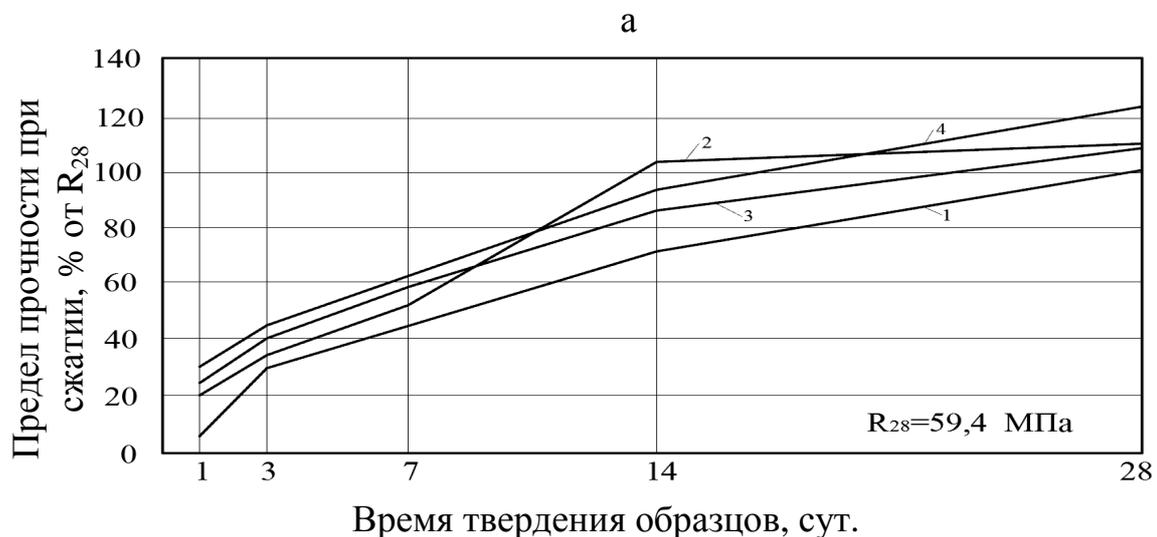


Рис. 18. Кинетика твердения цементного теста с добавкой CaCl_2 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

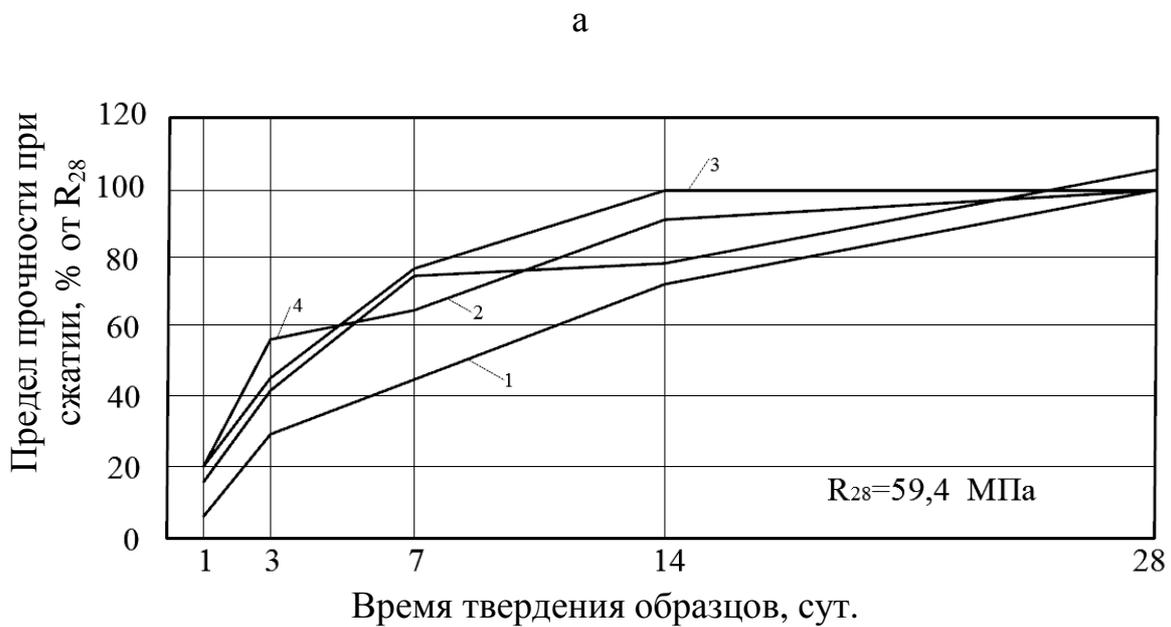


Рис. 19. Кинетика твердения цементного теста с добавкой NaCl при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

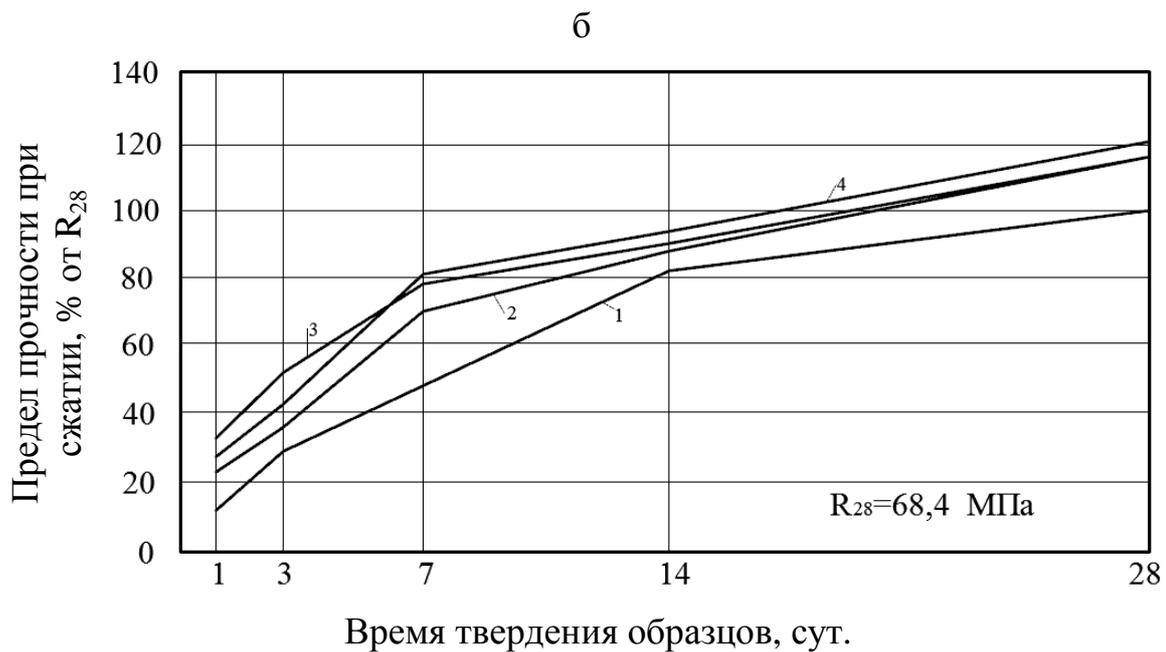
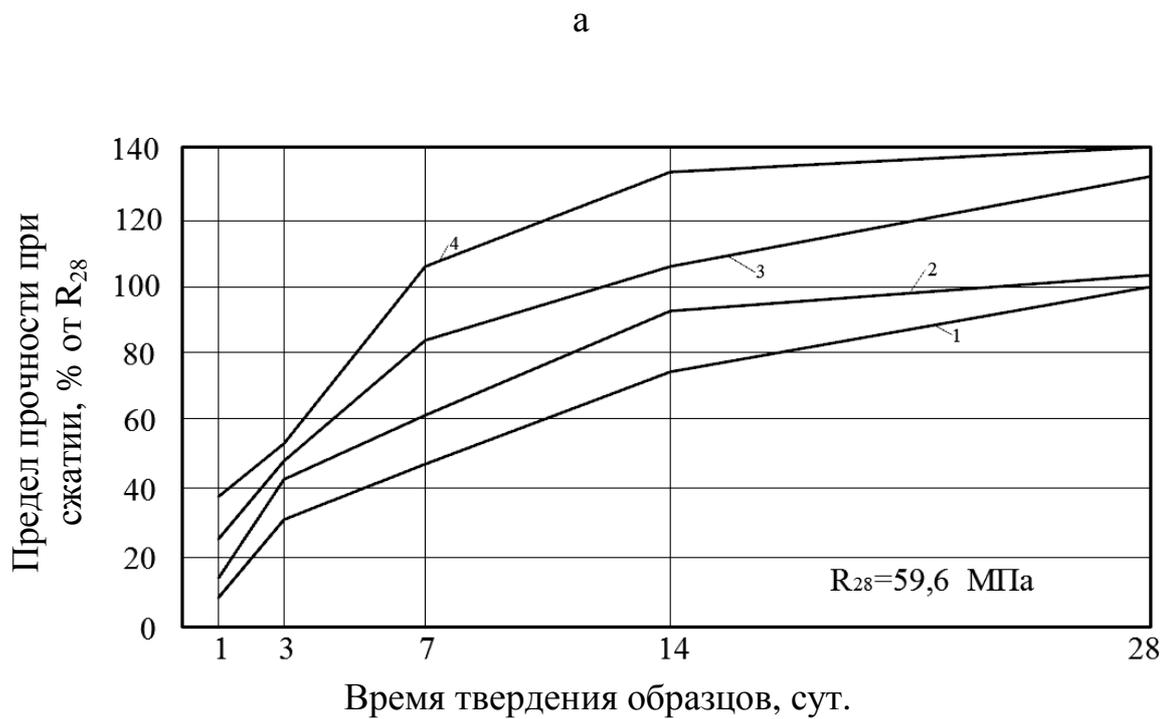


Рис. 20. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $FeCl_3$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 21. Кинетика твердения цементного теста с добавкой CdCl_2 при $\text{В/Ц} = 0,33$: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

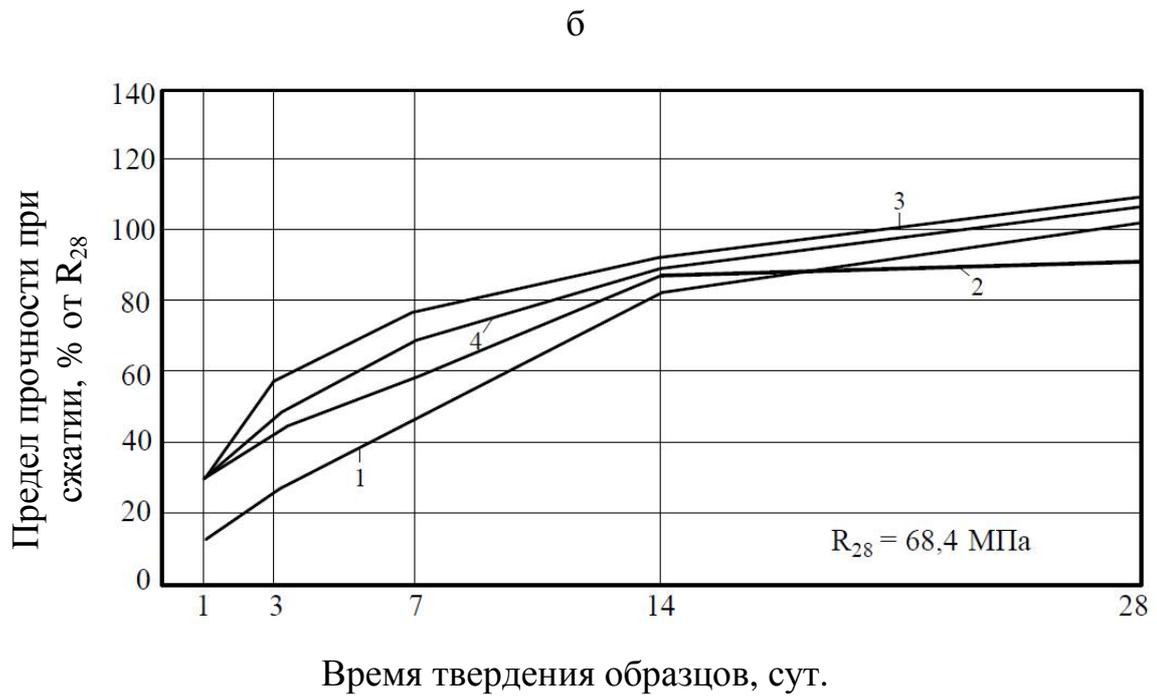
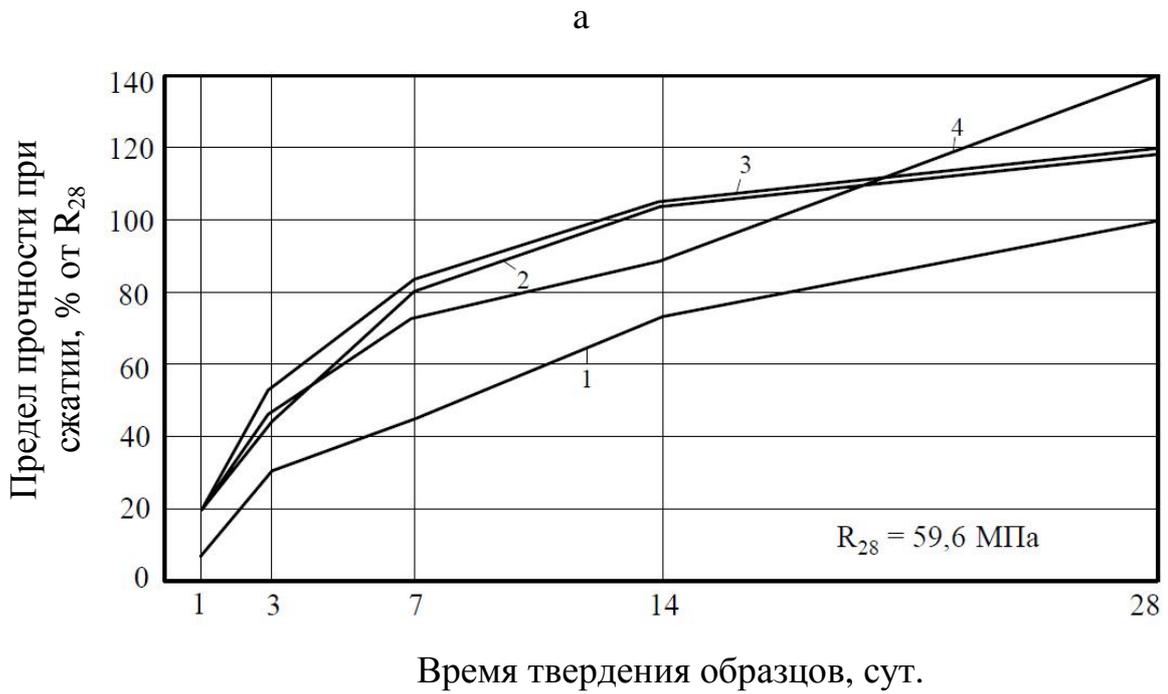


Рис. 22. Кинетика твердения цементного теста с добавкой NH_4Cl при $\text{В/Ц} = 0,33$: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

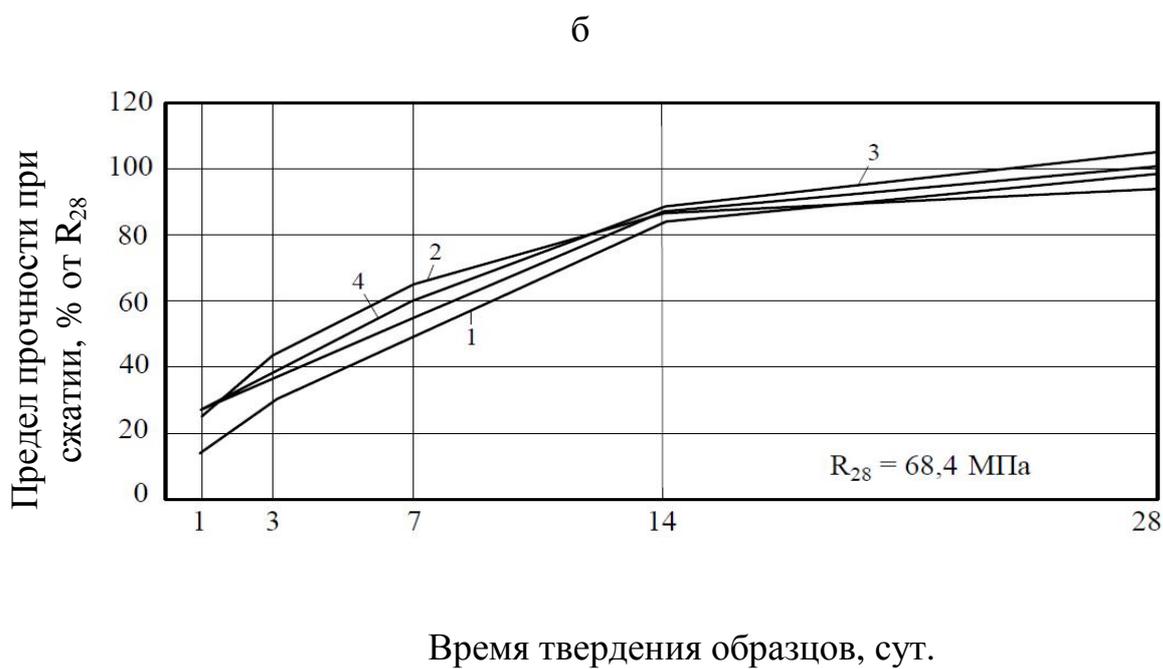
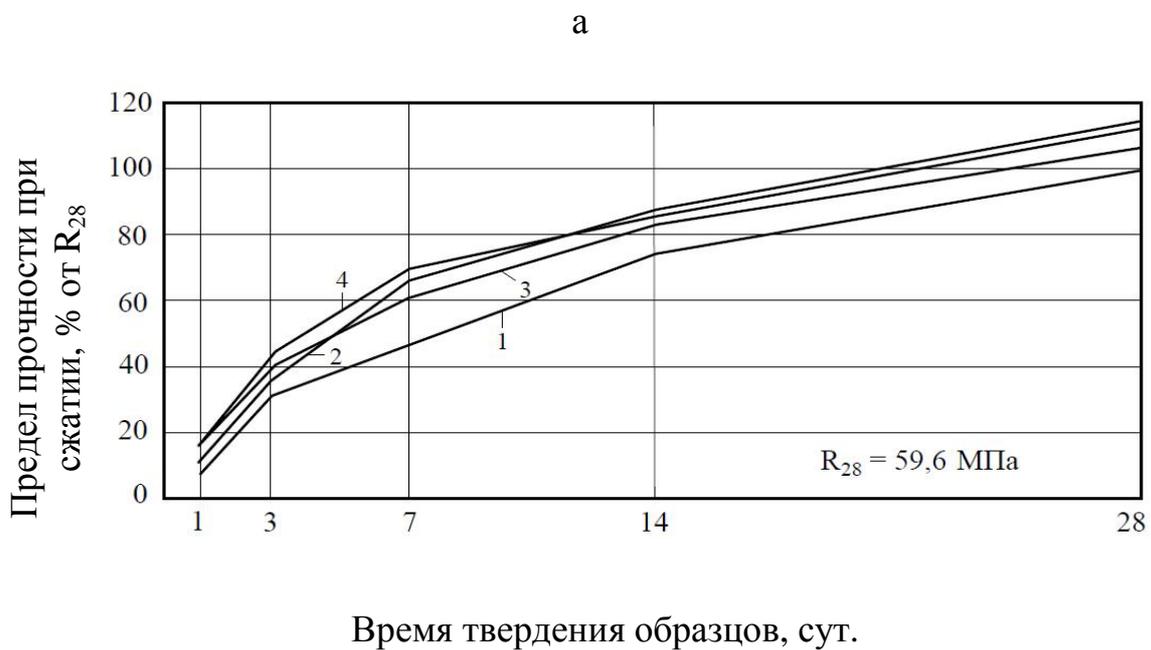


Рис. 23. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $MgCl_2$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

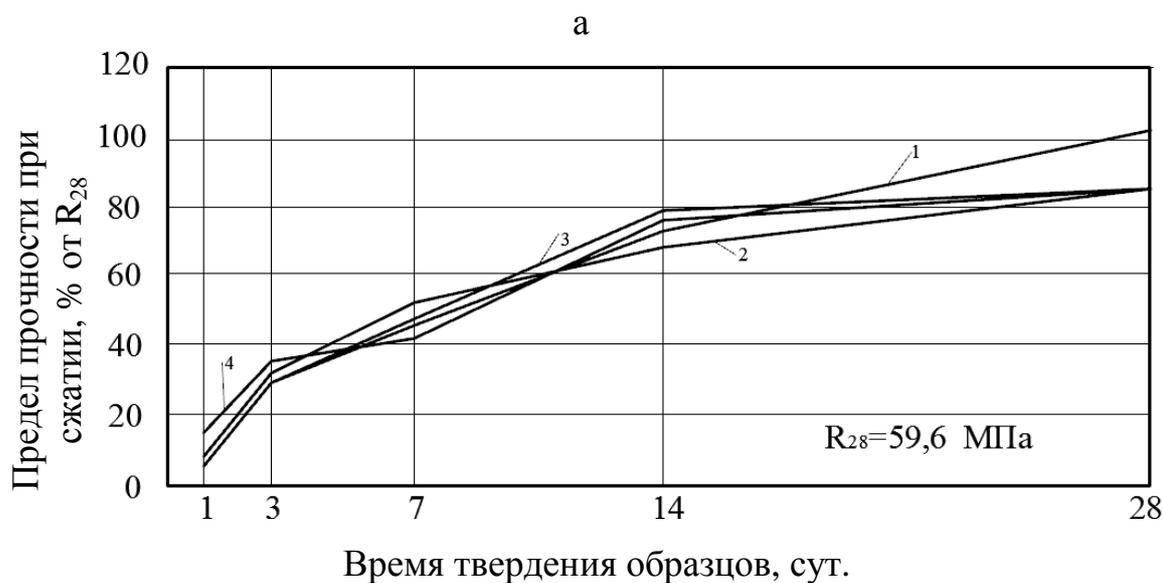
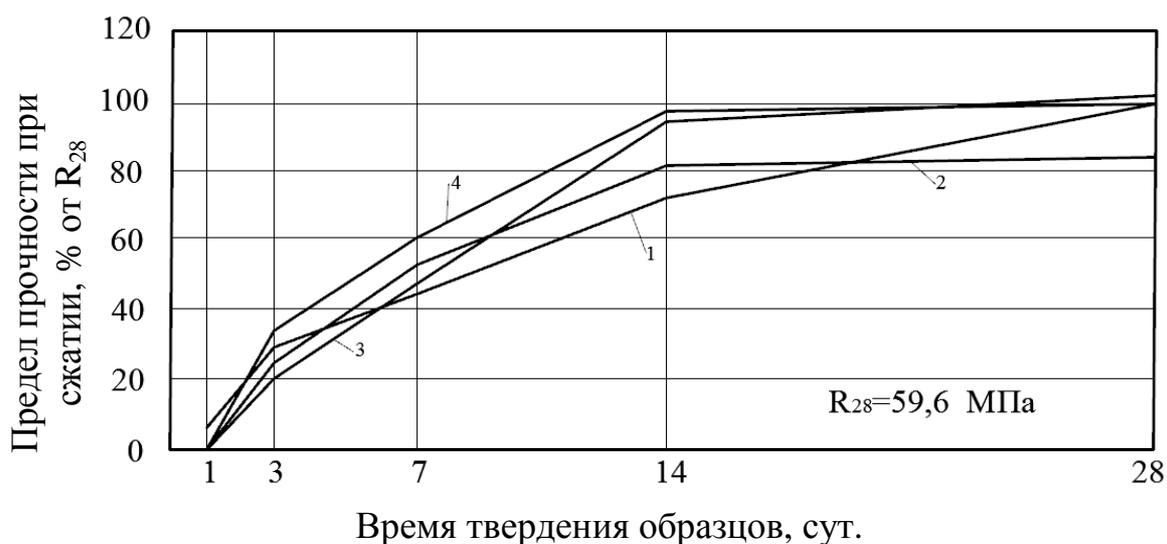


Рис. 24. Кинетика твердения цементного теста с добавкой NaNO_3 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

Соли второй группы (рис. 25-30) также увеличивают пределы прочности при сжатии в начальные сроки твердения (1-7 сут.), в возрасте 28 сут. твердения в нормальных условиях прочности цементного камня с добавками и без добавок солей практически выравниваются. Исключение представляет только действие соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Эта добавка повышает марочную

прочность цемента при содержании ее в количестве 1,5 %. Как правило, в начальный период твердения (при хранении в воде) прочность цементного камня с добавками выше, чем прочность цементного камня без добавок, в последующие возраста при этих же условиях прочность цементного камня несколько ниже, чем прочность цементного камня без добавок. Следовательно, добавки первой и второй группы эффективнее применять в цементобетоне, твердеющем в нормальных условиях.

а



б

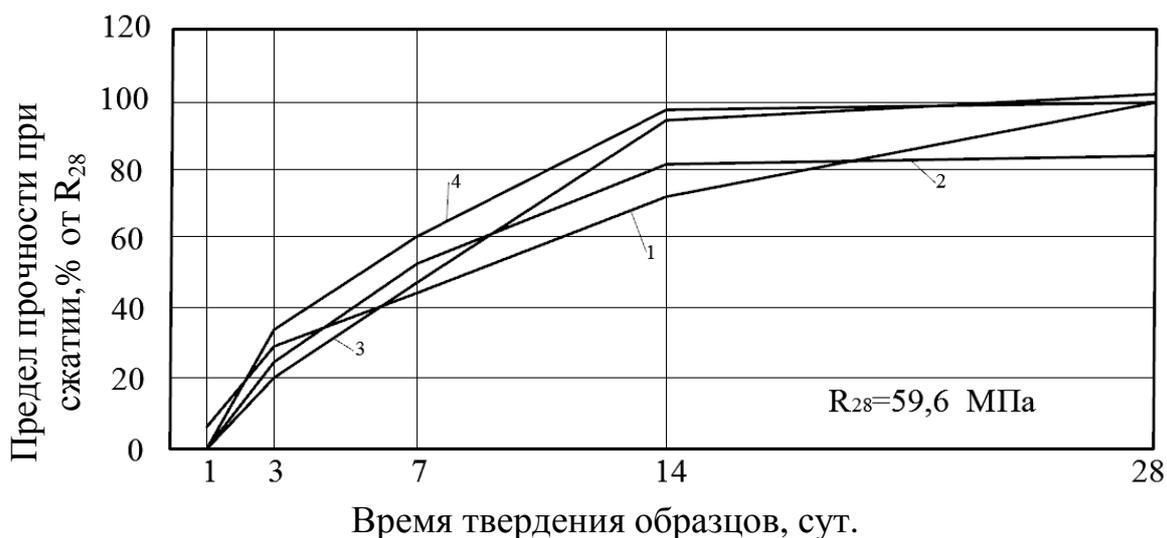


Рис. 25. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

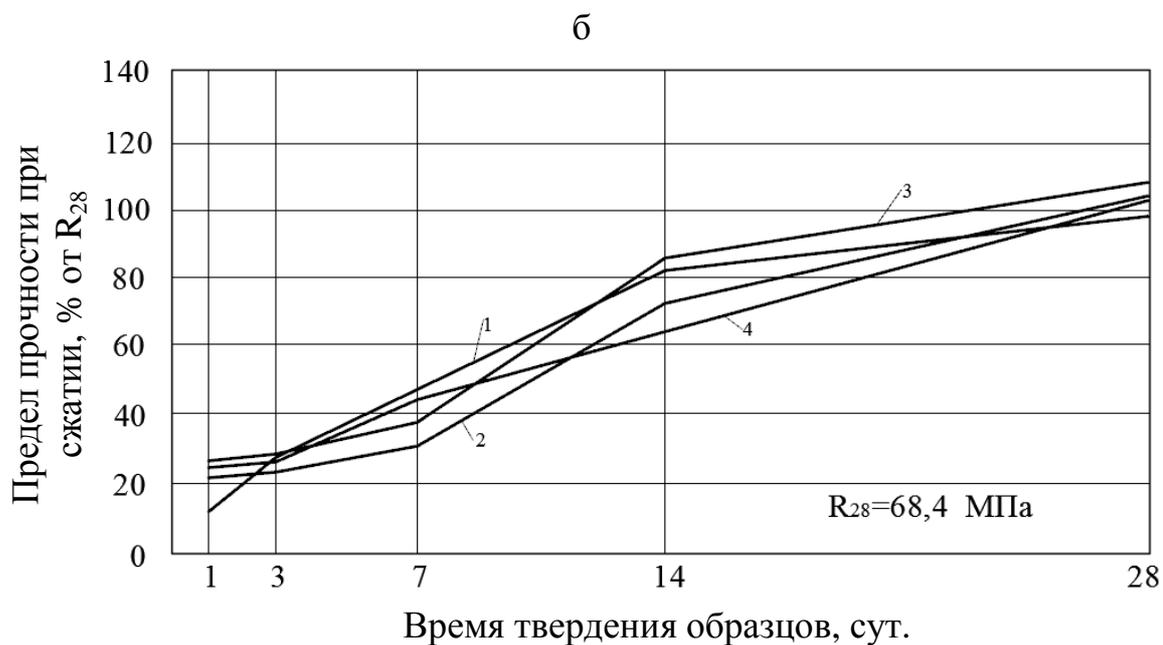
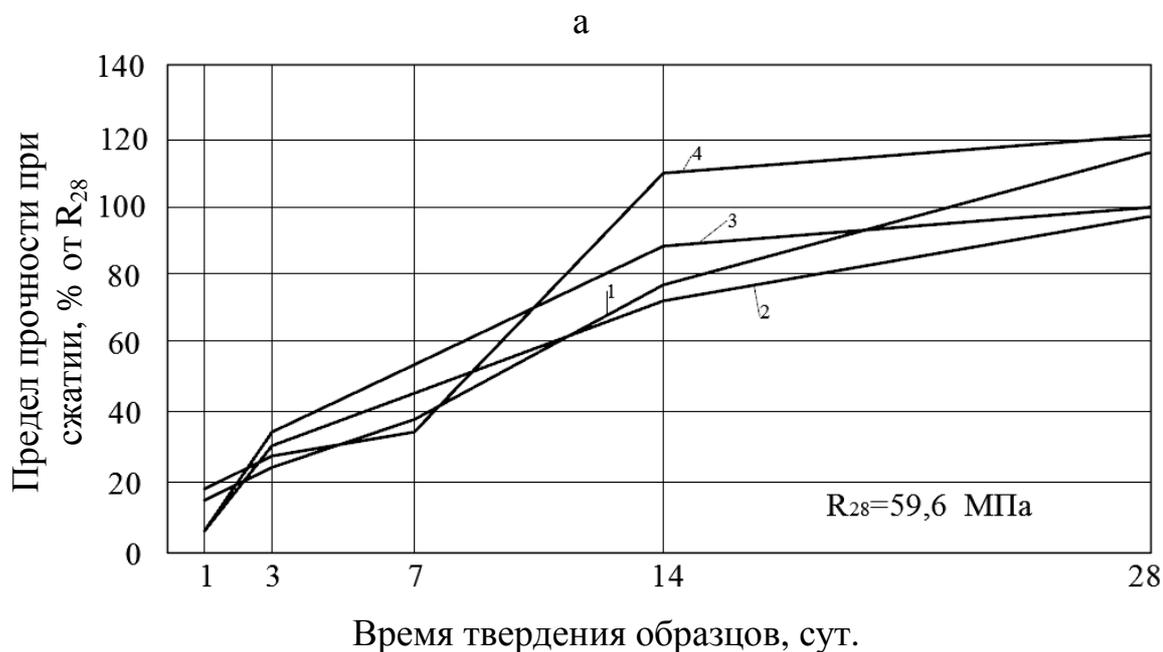


Рис. 26. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 27. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{В/Ц} = 0,33$: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

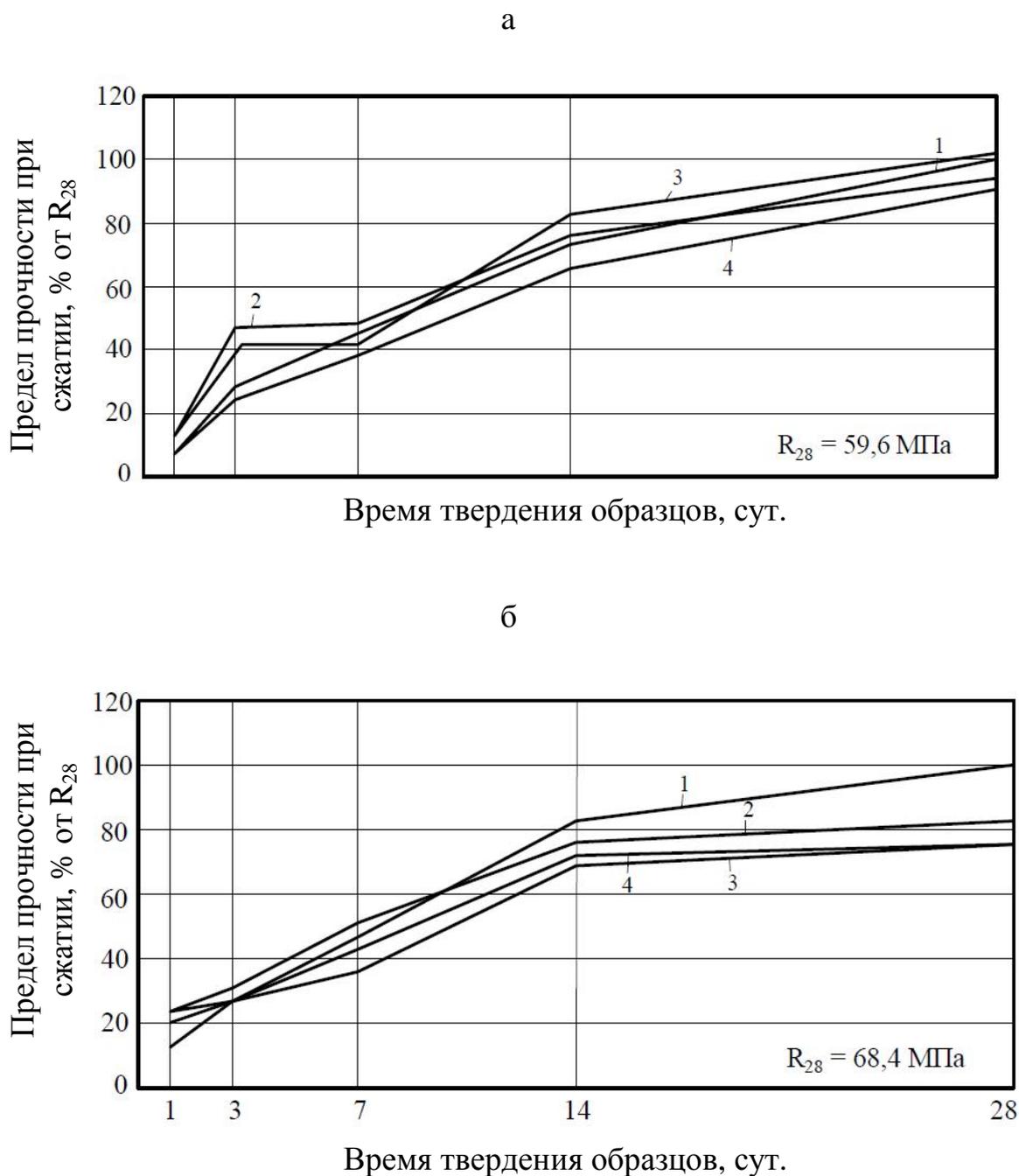
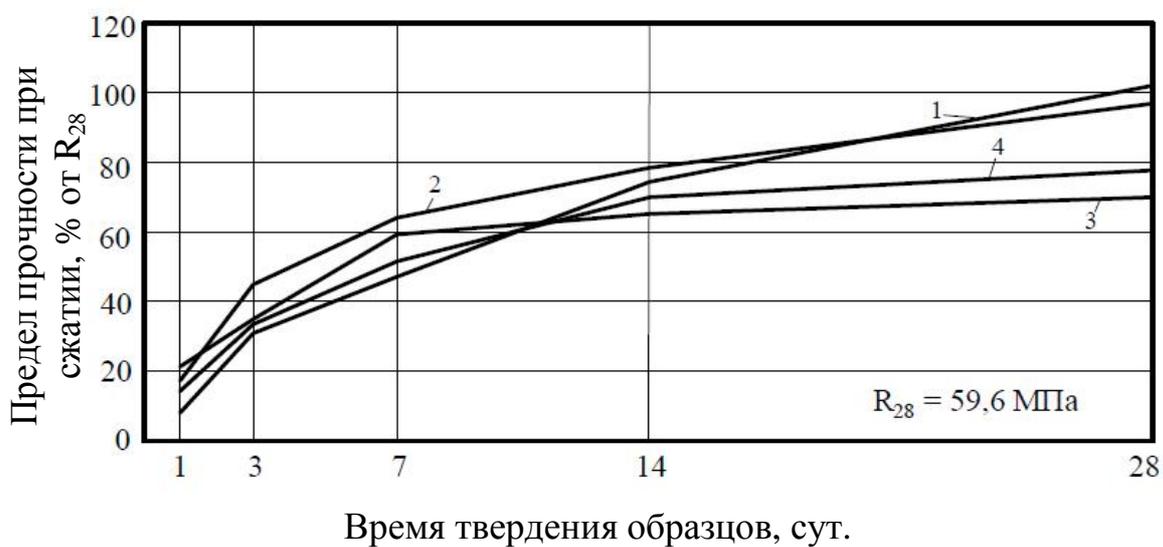


Рис. 28. Кинетика твердения цементного теста с добавкой Na_2SO_4 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

а



б

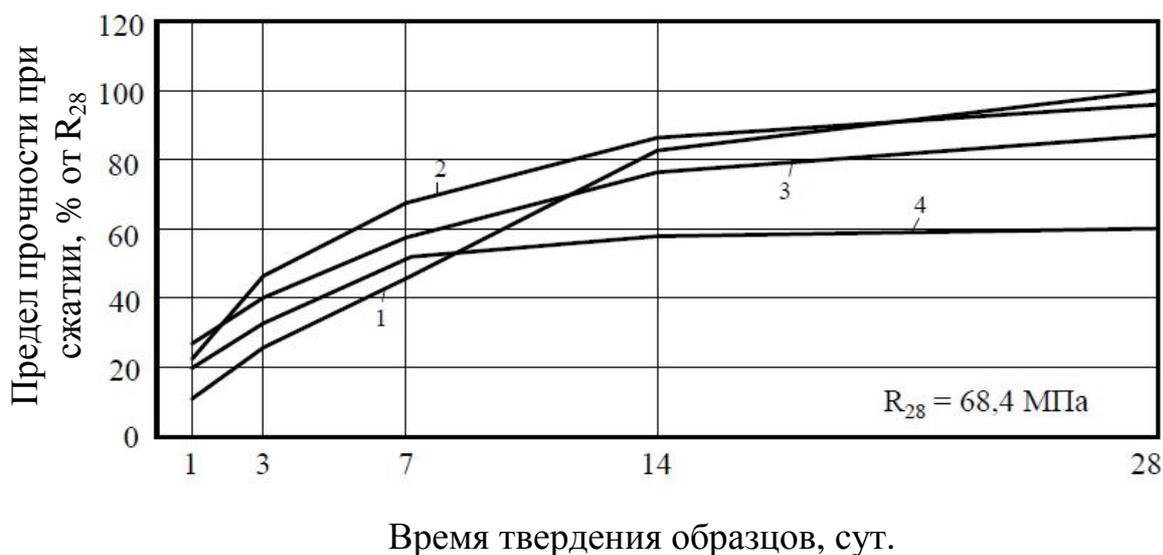


Рис. 29. Кинетика твердения цементного теста с добавкой KNO_3 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

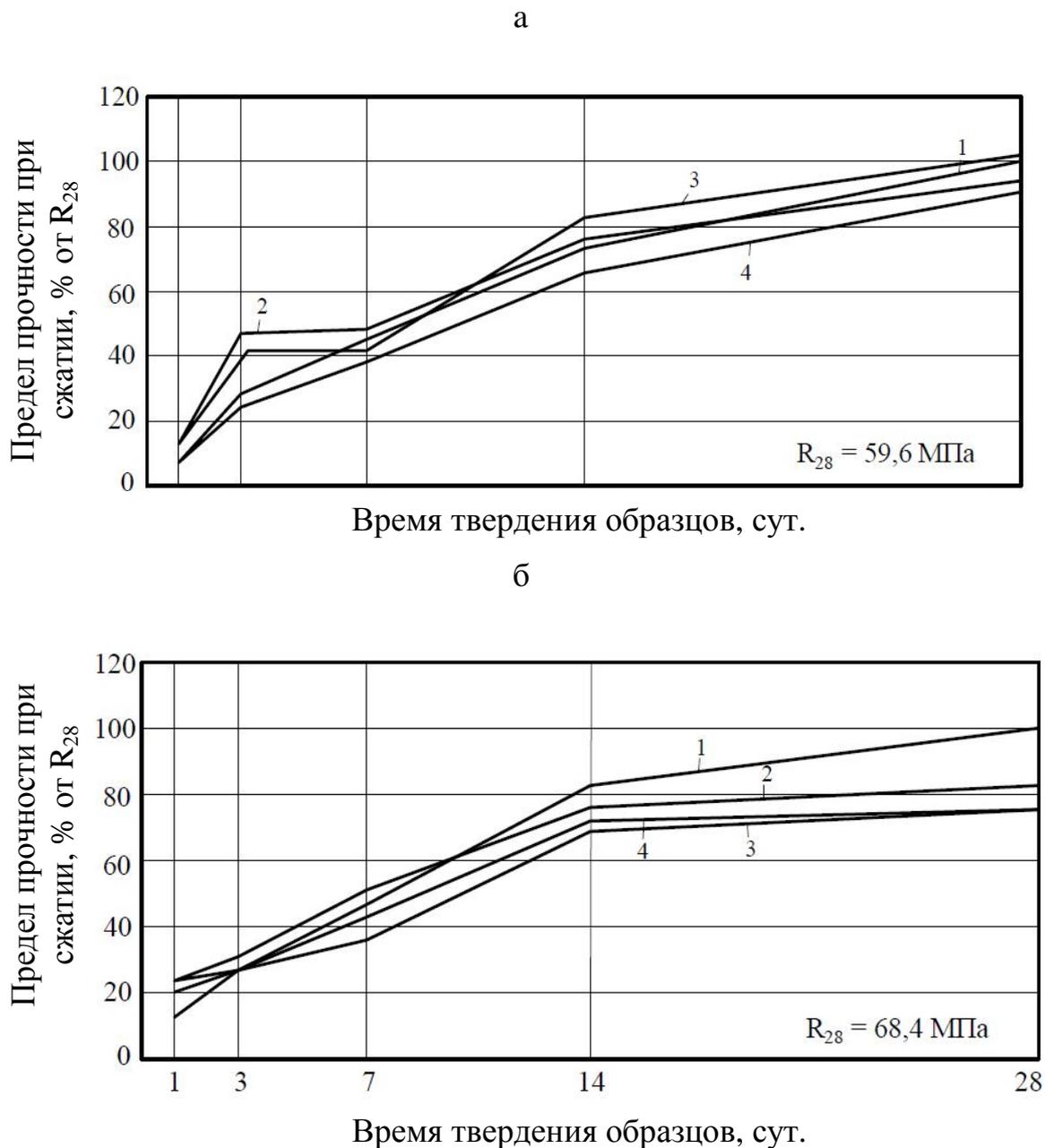


Рис. 30. Кинетика твердения цементного теста с добавкой Na_2SO_4 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

Кинетика твердения с добавками третьей группы представлена на рис. 31-33.

Добавка NaF при хранении образцов в нормальных условиях твердения и в воде в начальные сроки твердения повышает прочность цементного камня, однако в возрасте 28 сут. марочная прочность цементного камня существенно ниже, чем у

цемента без добавок. Следовательно, применение регенератов, содержащих в своем составе NaF в цементобетобетоне нежелательно.

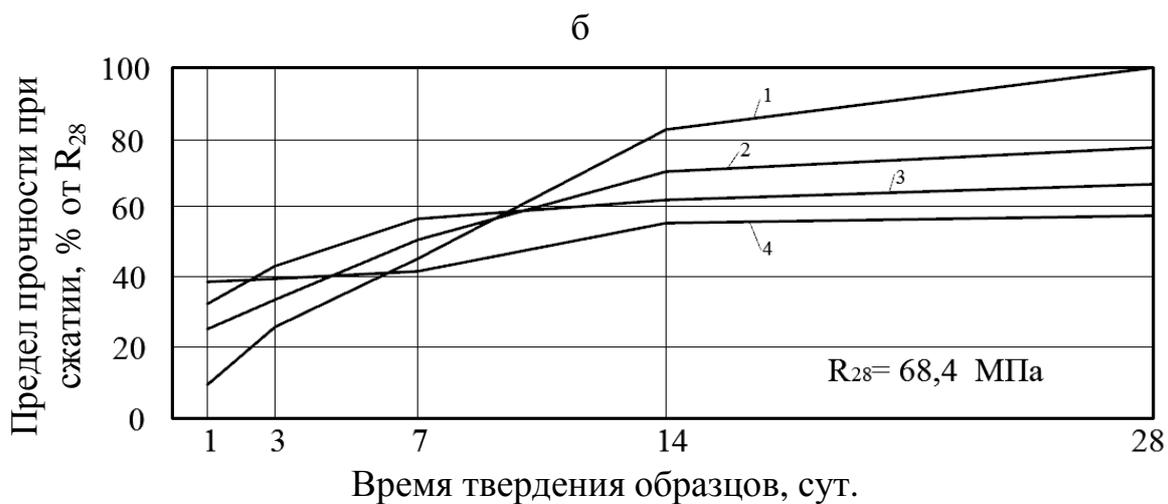


Рис. 31. Кинетика твердения цементного теста с добавкой NaF при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

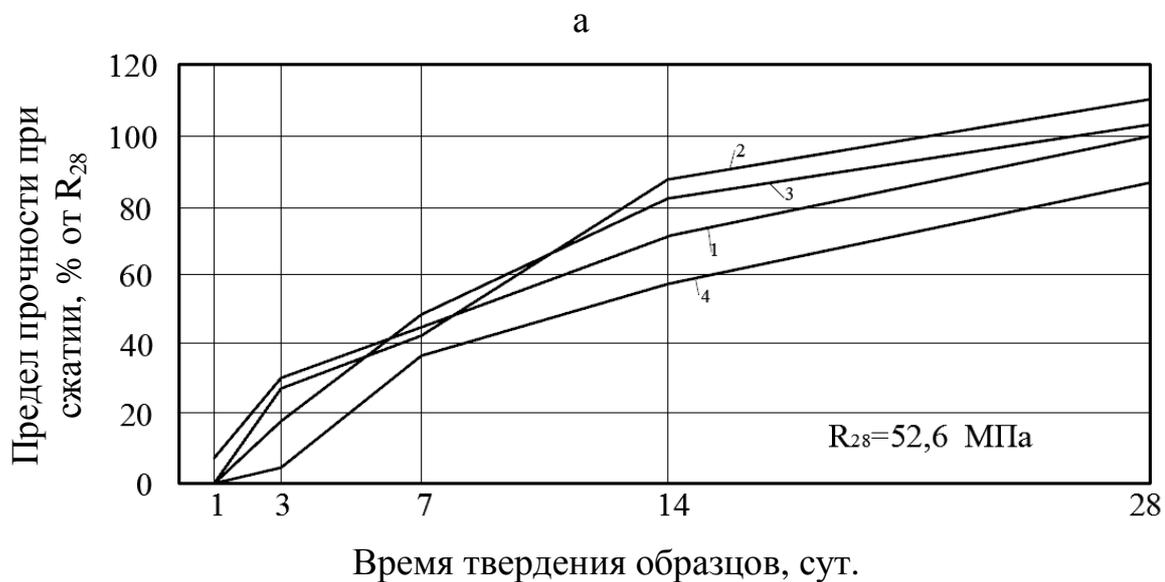


Рис. 32. Кинетика твердения цементного теста с добавкой Na_3PO_4 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

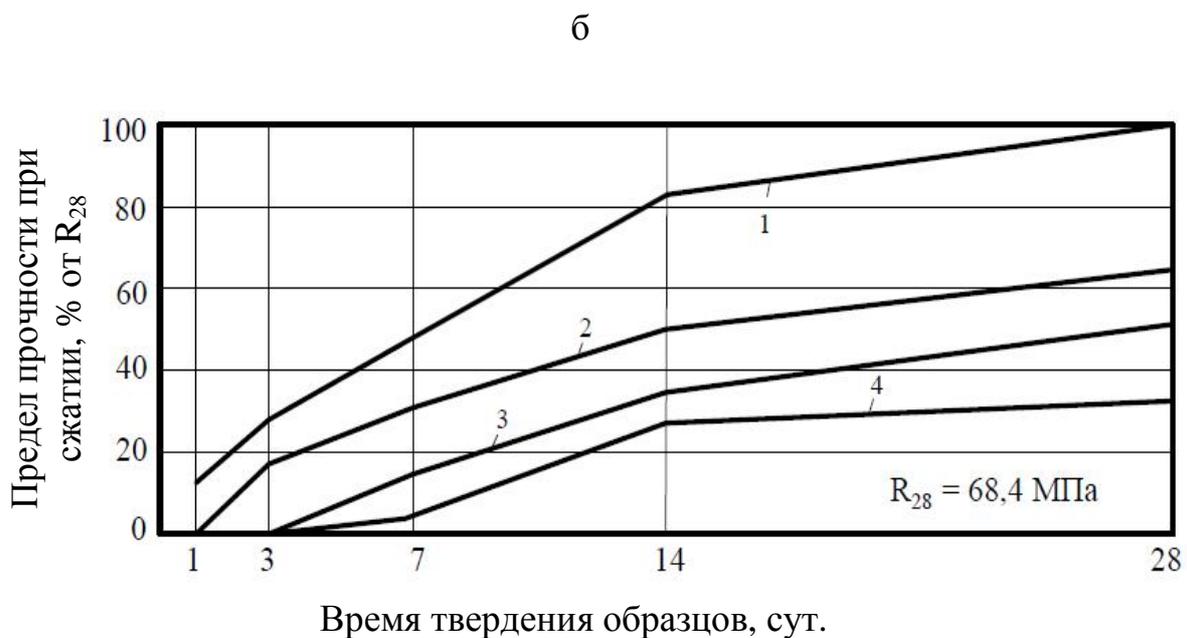


Рис. 33. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{В/Ц} = 0,33$: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

Добавки четвертой группы (рис. 34, 35) существенно уменьшают прочность цементного камня во все сроки твердения, поэтому их применение в цементобетоне нежелательно.

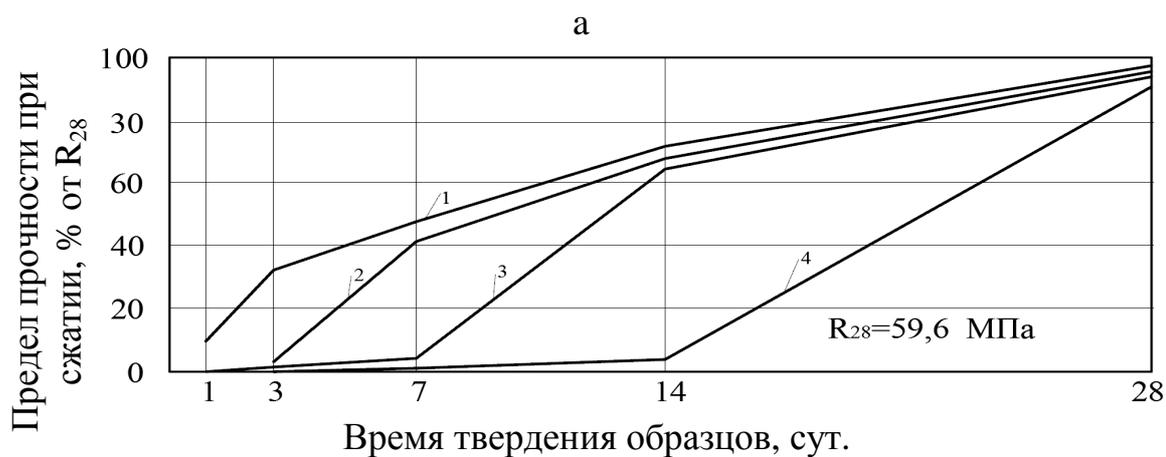


Рис. 34. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $ZnCl_2$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки



Рис. 35. Кинетика твердения цементного теста с добавкой $Pb(NO_3)_2$ при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1,5% добавки; 4 – цемент + 2,5% добавки

2.6. Сроки и кинетика схватывания цементного теста с добавками регенератов

Результаты определения нормальной плотности цементного теста с добавками регенератов представлены в таблице 4, а сроки схватывания – в таблице 5. Добавки регенератов № 1, 5, 6, 17 уменьшают плотность цементного теста с увеличением процентного содержания. Добавки регенерата № 2, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 19, 20 увеличивают нормальную плотность с возрастанием процентного содержания добавки.

Таблица 4. Нормальная густота цементного теста с добавками регенератов

Содержание добавки, %	Номера регенератов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Нормальная густота цементного теста, %							
0,2	-	-	-	-	-	-	25,00	-
0,4	-	-	-	-	-	-	24,75	-
0,5	24,25	24,00	27,40	26,00	-	-	25,00	26,00
0,8	-	-	-	-	-	-	24,75	-
1,0	24,50	24,50	27,00	-	-	-	24,50	25,60
1,5	24,25	25,50	27,00	-	-	-	24,75	24,30
2,0	24,10	27,80	-	-	-	-	24,50	24,40
2,5	23,90	-	27,00	25,50	24,00	24,00	24,75	25,00
3,0	23,50	-	27,00	-	-	-	24,75	25,00

Продолжение таблицы 4

Содержание добавки, %	Номера регенератов					
	9	10	11	12	13	14
	Нормальная густота цементного теста, %					
0,2	-	-	24,50	24,50	24,50	24,50
0,5	25,50	24,50	24,50	24,50	24,50	24,50
0,8	-	-	-	-	24,50	24,50
1,0	25,25	25,50	24,50	24,75	24,75	24,50
1,5	25,00	25,25	24,50	24,75	24,75	24,75
2,0	25,00	25,25	24,50	24,75	24,75	24,25
2,5	25,00	25,00	24,50	24,75	24,75	24,75
3,0	-	25,00	24,50	24,75	24,75	24,75

Продолжение таблицы 4

Содержание добавки, %	Номера регенератов					
	15	16	17	18	19	20
	Нормальная густота цементного теста, %					
0,2	-	-	24,50	24,50	24,50	-
0,4	24,50	24,50	-	-	-	-
0,5	-	-	24,50	24,50	24,50	26,90
0,8	24,50	24,50	-	-	-	-
1,0	-	-	24,50	24,75	24,75	-
1,5	-	-	24,25	24,75	24,75	27,20
2,0	-	-	24,25	24,75	24,75	-
2,5	24,50	24,50	24,25	24,75	24,75	-
3,0	15	16	24,25	24,75	24,75	27,80

Примечание. Нормальная густота цементного теста без добавок НГ = 24,5%.

Добавки регенератов № 3, 4, 8 увеличивают нормальную густоту, однако с возрастанием содержания добавки она несколько уменьшается. Добавки регенератов 11, 15, 16 не влияют на нормальную густоту цементного теста с увеличением процентного содержания.

Анализ результатов, представленных в таблице 5, позволяет разделить исследуемые регенераты по срокам схватывания на четыре группы:

первая группа – регенераты, ускоряющие сроки схватывания (№ 1, 3, 4, 7, 14, 15, 16, 17, 20);

вторая группа – регенераты, ускоряющие сроки схватывания при содержании до 2% и замедляющие сроки схватывания свыше 2% (№ 12 и 18);

третья группа – регенераты, замедляющие сроки схватывания (№ 2, 11, 13, 19);

четвертая группа – регенераты, интенсивно замедляющие сроки схватывания (№ 5, 6, 8, 9, 10).

Таблица 5. Сроки схватывания цементного теста с добавками регенератов при нормальной густоте

Номер регенерата	Содержание регенерата в цементном тесте, %	Начало схватывания, ч.-мин.	Конец схватывания, ч.-мин.	Время твердения, ч.-мин.
1	2	3	4	5
1	0,5	3-00	4-00	1-00
	1,0	2-55	3-40	0-55
	1,5	2-55	3-25	0-30
	2,0	2-40	3-15	0-35
	2,5	2-35	3-00	0-25
	3,0	2-00	2-55	0-55
2	0,5	3-20	6-05	2-45
	1,0	4-00	6-50	2-50
	1,5	4-15	6-20	2-05
	2,0	5-50	7-10	1-20
3	0,5	0-50	1-20	0-30
	1,0	0-50	1-05	0-15
	1,5	0-40	1-00	0-20
	2,5	0-25	0-35	0-10
	3,0	0-25	0-35	0-10
4	0,5	0-45	1-00	0-25
	2,5	0-40	1-00	0-20
5	2,5	> 6-00	-	-
6	2,5	> 6-00	-	-

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5
7	0,2	2-55	3-48	0-53
	0,4	2-38	3-28	0-50
	0,5	2-32	3-15	0-43
	0,8	2-26	3-05	0-39
	1,0	2-10	2-57	0-47
	1,5	2-05	2-42	0-37
	2,0	2-00	2-30	0-30
	2,5	1-58	2-25	0-27
	3,0	1-52	2-30	0-38
8	0,5	> 6-00	-	-
	1,0	> 6-00	-	-
	1,5	> 6-00	-	-
	2,0	> 6-00	-	-
	2,5	> 6-00	-	-
	3,0	> 6-00	-	-
9	0,5	> 6-00	-	-
	1,0	> 6-00	-	-
	1,5	> 6-00	-	-
	2,0	> 6-00	-	-
	2,5	> 6-00	-	-
	3,0	> 6-00	-	-
10	0,5	> 6-00	-	-
	1,0	> 6-00	-	-
	1,5	> 6-00	-	-
	2,0	> 6-00	-	-
	2,5	> 6-00	-	-
	3,0	> 6-00	-	-
11	0,2	4-20	5-25	1-05
	0,5	5-25	6-75	0-40
	1,0	4-48	7-10	2-22
	1,5	4-30	5-25	0-55
	2,0	4-33	7-20	2-47
	2,5	4-30	7-10	2-40
	3,0	4-20	7-15	2-55
	3,0	4-20	7-15	2-55
12	0,5	2-28	3-27	0-59
	1,0	2-33	3-42	1-09
	1,5	2-42	3-07	0-25
	2,0	3-00	4-12	1-12
	2,5	3-33	4-03	0-30
	3,0	3-50	4-42	0-52
	3,0	3-50	4-42	0-52

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5
13	0,2	4-15	5-35	1-20
	0,5	4-30	5-30	1-00
	1,0	4-20	5-20	1-00
	1,5	4-50	5-55	1-05
	2,0	4-20	5-25	1-05
	2,5	4-45	6-10	1-25
	3,0	4-50	6-25	1-35
14	0,2	2-55	3-38	0-43
	0,5	2-38	3-05	0-28
	1,0	2-42	3-08	0-26
	1,5	2-22	2-50	0-28
	2,0	2-22	2-50	0-30
	2,5	2-45	3-15	0-32
15	1,5	2-45	4-05	1-20
	3,0	2-15	3,10	0-55
16	1,5	2,12	3,20	1,08
	3,0	2,20	3,40	1,20
17	0,2	2-55	3-38	0-43
	0,5	2-38	3-36	0-58
	1,0	2-42	3-06	0-24
	1,5	2-22	2-50	0-28
	2,0	2-20	2-50	0-30
	2,5	2-23	3-15	0-52
	3,0	2-40	3-55	1-15
18	0,2	2-28	3-27	0-59
	0,5	2-30	3-40	1-10
	1,0	2-33	3-42	1-09
	1,5	2-55	3-47	0-52
	2,0	3-00	4-12	1-12
	2,5	3-33	4-10	0-37
	3,0	3-50	4-42	0-52
19	0,2	4-15	5-36	1-21
	0,5	4-30	5-30	1-00
	1,0	4-20	5-20	1-00
	1,5	4-50	5-55	1-05
	2,0	4-20	5-25	1-05
	2,5	4-45	6-10	1-25
	3,0	4-50	6-25	1-35
20	0,5	1-47	2-42	1-55
	1,5	1-20	2-45	1-25
	3,0	1-33	2-20	0-47
Чистый цемент		3-07	4-14	1-07

Основным фактором, влияющим на замедление сроков схватывания цемента, является присутствие в составе регенератов ионов меди и цинка. Добавки четвертой группы регенератов содержат катионы меди и цинка в количестве 20-75%. Существуют различные теории, объясняющие механизм действия замедляющих добавок с солями катионов меди и цинка [151]. Наиболее распространена теория, согласно которой торможение реакции гидратации цемента является следствием образования на поверхности исходных продуктов труднорастворимых экранирующих пленок. А.А. Пащенко делает заключение, что добавки, замедляющие сроки схватывания и процесса твердения цемента, являются, как правило, солями цветных металлов, атомный вес которых больше, чем у кальция. Он же делает вывод, что замедляющее действие добавок может быть связано со способностью катионов меди и цинка образовывать труднорастворимые гидраты окислов, которые, осаждаясь на поверхности цементных зерен, препятствуют дальнейшей гидратации цемента [143]. Наши исследования также подтверждают, что соли свинца, меди и цинка интенсивно замедляют сроки схватывания цементного теста [95, 121, 122]. Добавки третьей группы регенератов замедляют сроки схватывания цементного теста в пределах требований стандарта (рис. 36, 37).

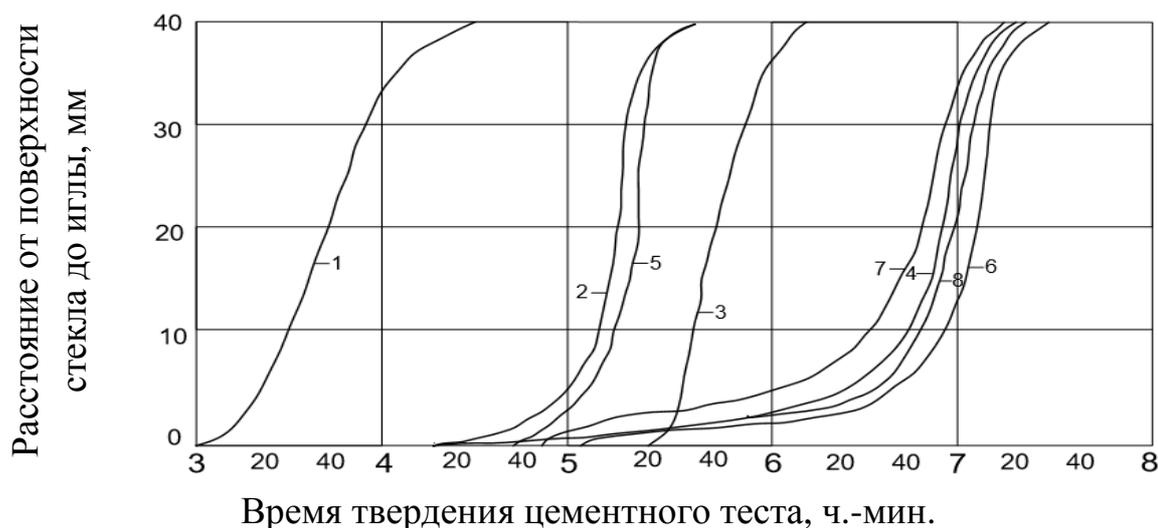


Рис. 36. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой регенерата № 11 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,2% добавки; 3 – цемент + 0,5% добавки; 4 – цемент + 1% добавки; 5 – цемент + 1,5% добавки; 6 – цемент + 2% добавки; 7 – цемент + 2,5% добавки; 8 – цемент + 3% добавки

Эти добавки содержат незначительное количество катионов меди, цинка, свинца (общее количество этих солей составляет 10-15%). Основными компонентами этих регенераторов являются соли NaF и Na_2SiF_6 . По всей видимости, при гидролизе клинкерных минералов образуемая гидроокись кальция взаимодействует с этими солями, щелочность среды понижается, соответственно замедляются реакции гидратации.

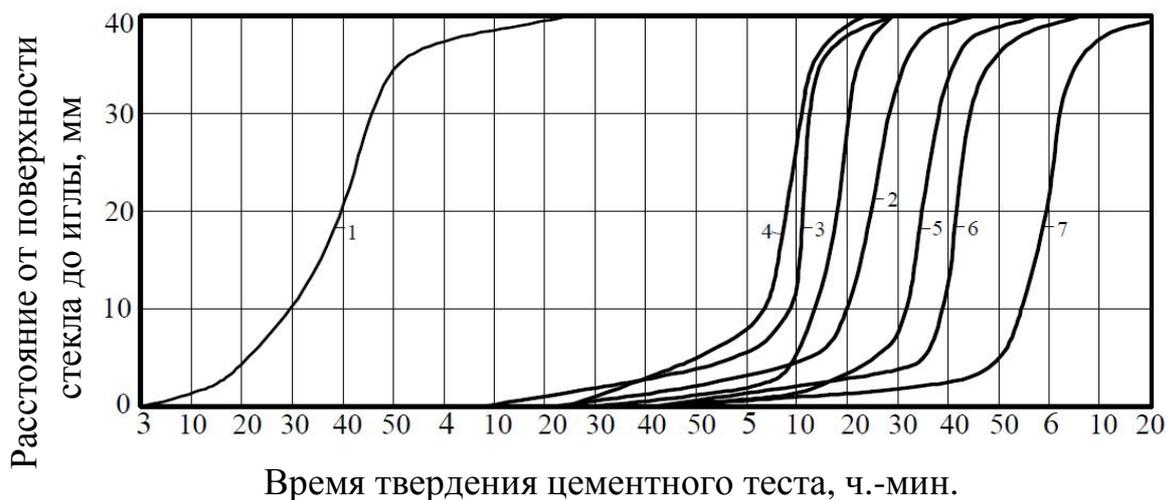


Рис. 37. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой регенерата № 13 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,2% добавки; 3 – цемент + 0,5% добавки; 4 – цемент + 1% добавки; 5 – цемент + 1,5% добавки; 6 – цемент + 2% добавки; 7 – цемент + 2,5% добавки

Добавки второй группы № 12, 18 при содержании до 2% ускоряют сроки схватывания цементного теста, а свыше – замедляют (рис. 38).



Рис. 38. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой регенерата № 12 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,5% добавки; 3 – цемент + 1% добавки; 4 – цемент + 1,5% добавки; 5 – цемент + 2% добавки; 6 – цемент + 2,5% добавки; 7 – цемент + 3% добавки

Эти добавки содержат 6% солей цинка, которые при содержании регенерата свыше 2% от массы цемента образуют труднорастворимые гидраты окислов, которые, осаждаясь на поверхности цементных зерен, препятствуют дальнейшей гидратации цемента [143].

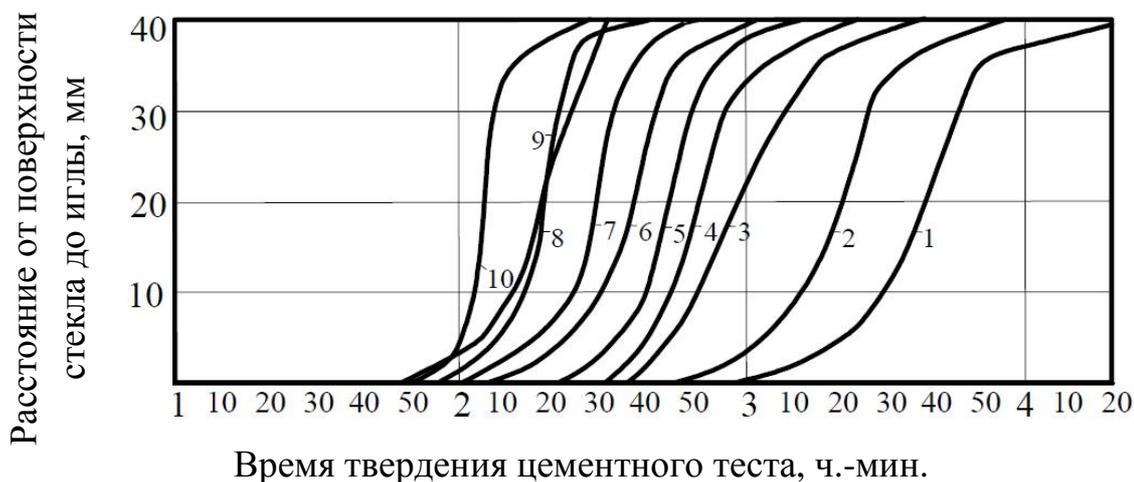


Рис. 39. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой регенерата № 7 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,2% добавки; 3 – цемент + 0,4% добавки; 4 – цемент + 0,5% добавки; 5 – цемент + 0,8% добавки; 6 – цемент + 1% добавки; 7 – цемент + 1,5% добавки; 8 – цемент + 2% добавки; 9 – цемент + 2,5% добавки; 10 – цемент + 3% добавки



Рис. 40. Кинетика схватывания цементного теста с добавкой регенерата № 14 при В/Ц = 0,33: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент + 0,2% добавки; 3 – цемент + 0,5% добавки; 4 – цемент + 1% добавки; 5 – цемент + 1,5% добавки; 6 – цемент + 2% добавки; 7 – цемент + 2,5% добавки

Анализ результатов, представленных в табл. 5 и рис. 36-40, позволяют прогнозировать влияние химического состава регенератов на сроки схватывания цементного теста.

Введение регенерата, содержащего соли меди и цинка в количестве 20% и более, интенсивно замедляет сроки схватывания цемента. Уменьшение этих солей в составе регенерата до 10-20% и солей фтористоводородной кислоты свыше 40% замедляет сроки схватывания цементного теста в пределах требований стандарта, а при содержании солей меди и цинка в составе регенератов 0-10% – при наличии хлоридов металлов, атомный вес которых равен или меньше атомного веса кальция, ускоряет схватывания цементного теста. Наиболее интенсивным ускорителем схватывания цементного теста являются регенераты, содержащие в своем составе хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Максимальный эффект ускорения сроков схватывания регенератов получен при введении 2-2,5% регенерата от общей массы цемента.

2.7. Кинетика твердения цементного теста с добавками регенератов

В реальных цементобетонных смесях водосодержание смеси соответствует водоцементному отношению $V/C = 0,33$ [143], поэтому при исследовании влияния регенератов на кинетику твердения цементного теста водоцементное отношение, во-первых, принимали равным 0,33 и, во-вторых, соответствующим нормальной густоте цементного теста.

Прочность цементного камня определяли на образцах-кубиках с размером ребра 20 мм. Образцы изготавливали в шестигнездных формах со строго параллельными гранями и шлифованными поверхностями, что позволило повысить точность и достоверность экспериментальных данных. Прочность цементного камня определяли как среднее из 6 образцов.

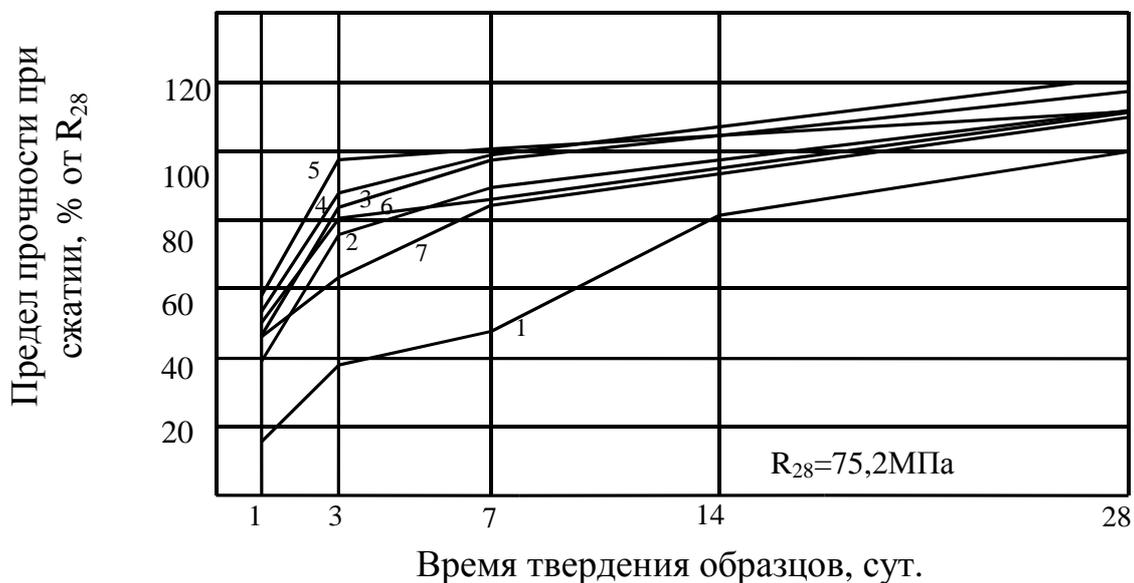
Уплотнение образцов производили на приборе «Встряхивающий столик» при 200 ударах для цементного теста нормальной густоты и 50 ударах для цементного теста при $V/C = 0,33$.

Условия твердения цементного камня были приняты при хранении в воде (каждые 7 суток меняли воду) и на воздухе при

нормальных условиях (относительная влажность 95 % при температуре 20 °С).

На рис. 41-48 показана кинетика твердения цементного теста с регенератами 1, 3 и 4 группы по срокам схватывания.

а



б

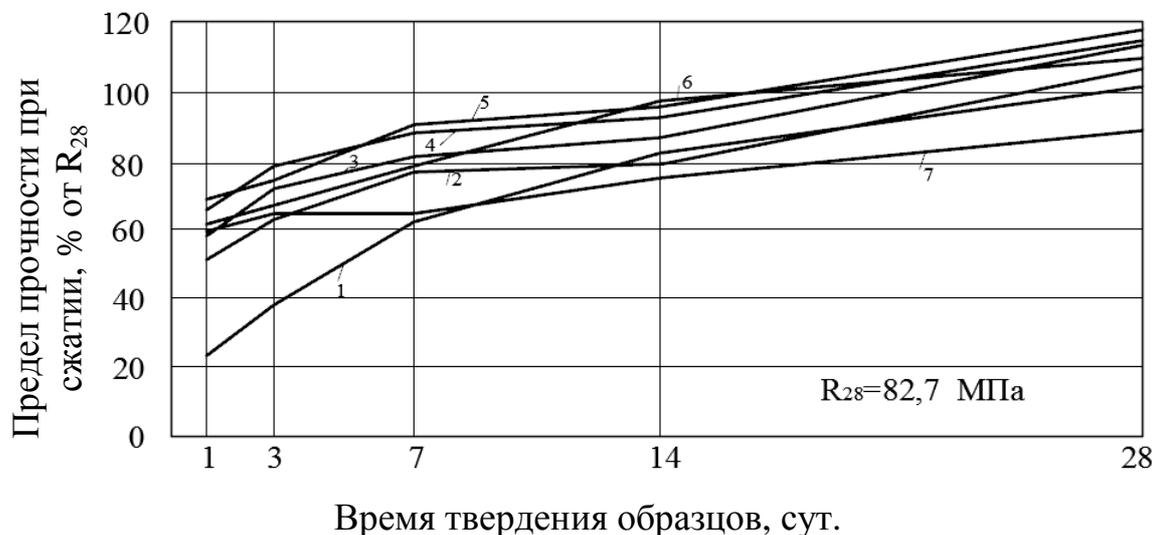


Рис. 41. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 1 при В/Ц = НГ: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент +0,5% регенерата; 3 – цемент +1% регенерата; 4 – цемент +1,5% регенерата; 5 – цемент +2% регенерата; 6 – цемент +2,5% регенерата; 7 – цемент +3 % регенерата

Регенерат № 1 является представителем первой группы – ускоряющим сроки схватывания (№ 1, 3, 4, 7, 14, 15, 16, 17, 20).

Регенерат № 1 существенно повышает прочность при сжатии не только в начальные сроки твердения (1-3 сут.), но и марочную прочность в возрасте 28 сут. при водоцементном отношении, равном нормальной густоте цементного теста, как при твердении на воздухе, так и при твердении в воде.

В составе регенерата содержится 99,8% солей щелочных металлов (Na и K). Оптимальное содержание регенерата равно 1-2,5%.

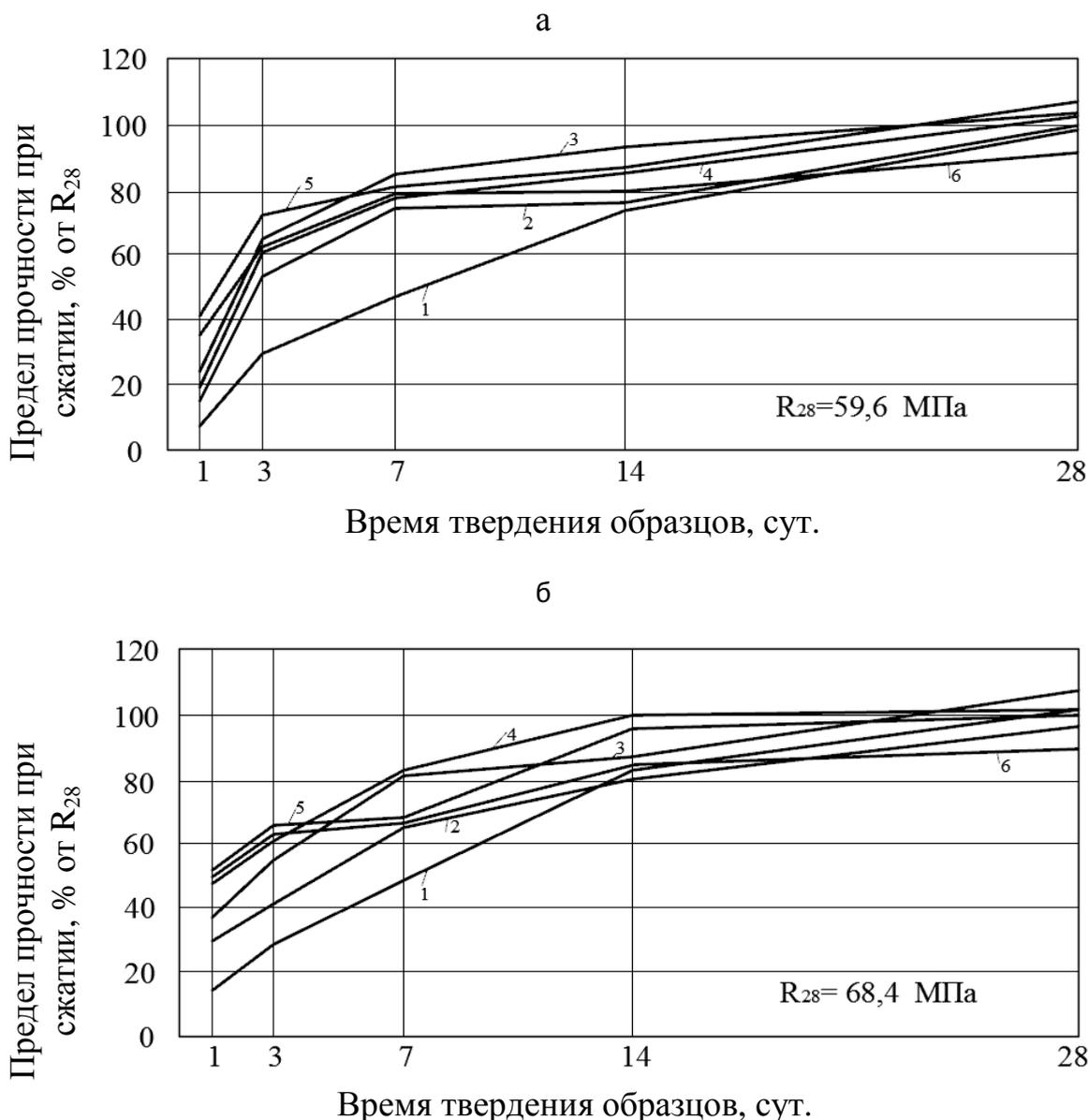


Рис. 42. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 1 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент +0,5% регенерата; 3 – цемент +1% регенерата; 4 – цемент +1,5% регенерата; 5 – цемент +2% регенерата; 6 – цемент +2,5% регенерата

При водоцементном отношении $V/C = 0,33$ регенерат № 1 существенно повышает прочность при сжатии в начальные сроки твердения (1-3 сут.), но не повышает марочную прочность в возрасте 28 сут. как при твердении на воздухе, так и при твердении в воде.

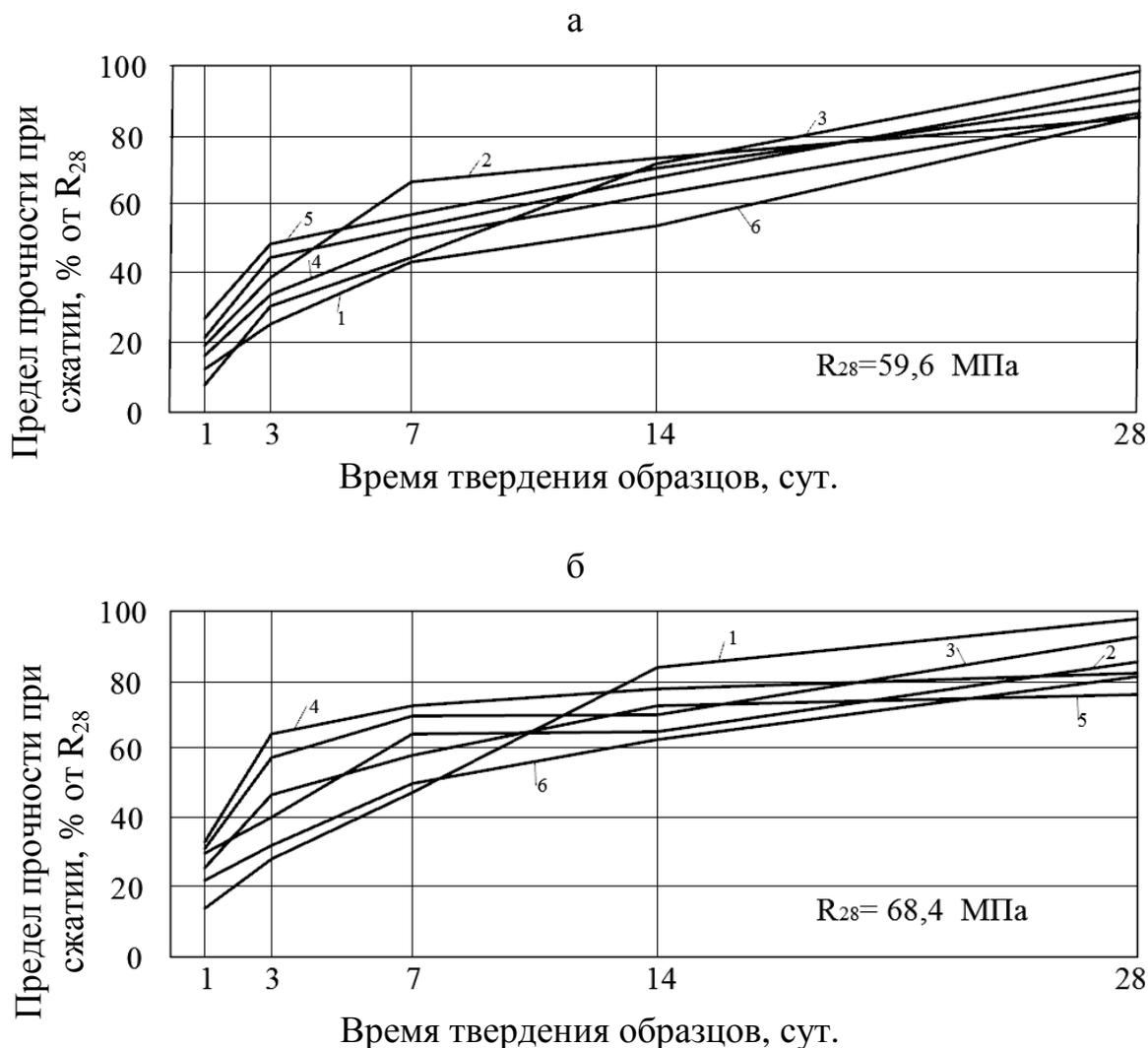


Рис. 43. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 3 при $V/C = 0,33$: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 0,5% регенерата; 3 – цемент + 1% регенерата; 4 – цемент + 1,5% регенерата; 5 – цемент + 2,5% регенерата; 6 – 3,0% регенерата

Регенераты № 3 и 4 относятся также к первой группе по срокам схватывания, но содержат в своем составе кислоты. В начальные сроки твердения эти регенераты повышают проч-

ность цемента, но марочная прочность в возрасте 28 сут. существенно снижается.

Это связано с тем, что в составе этих регенератов имеются кислоты. Кислоты понижают щелочность среды и вследствие этого замедляется гидролиз и гидратация клинкерных материалов.

Поэтому такие регенераты необходимо нейтрализовать щелочью перед применением при изготовлении бетонных изделий.

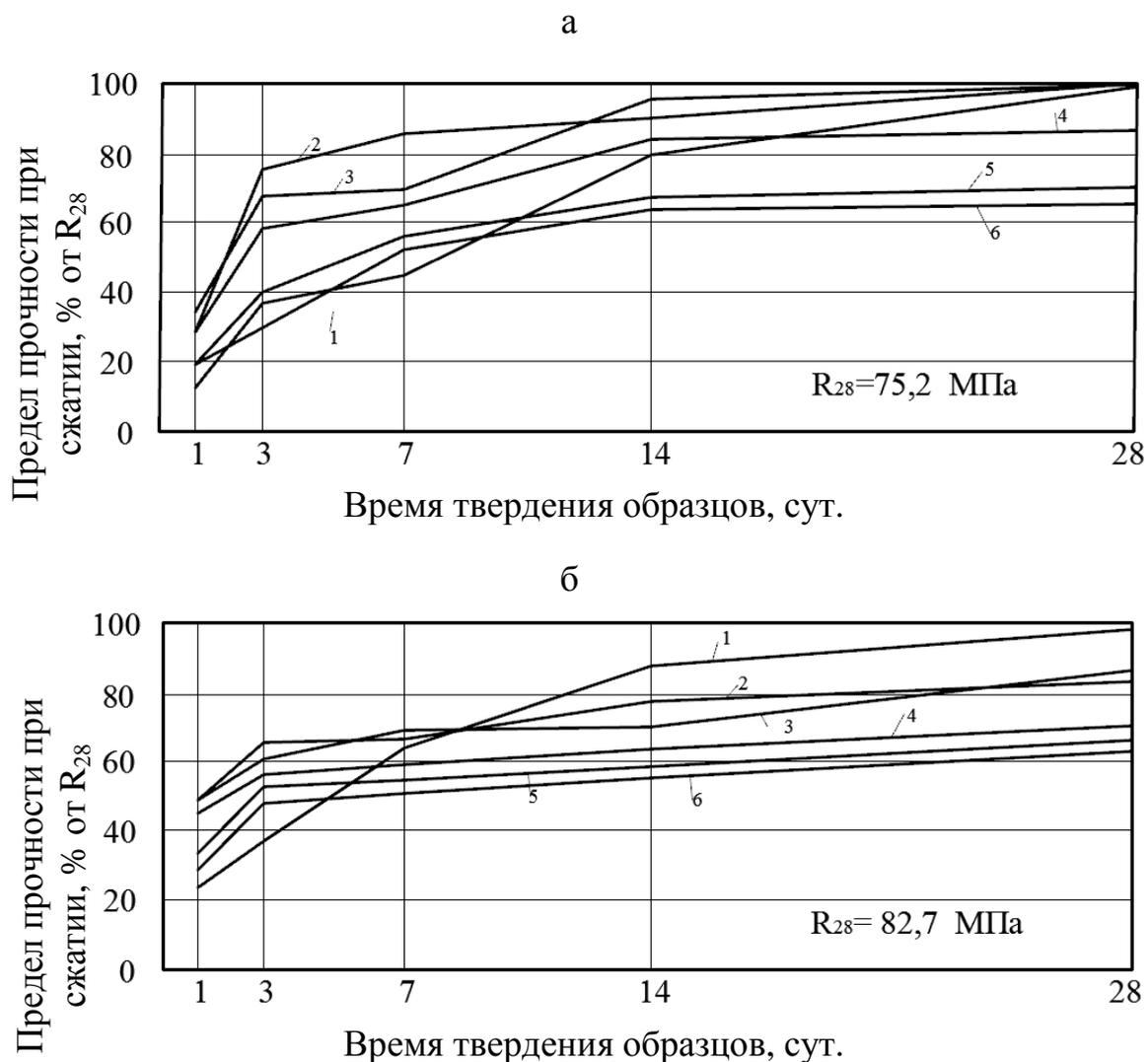


Рис. 44. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 3 при В/Ц = НГ: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 0,5% регенерата; 3 – цемент + 1% регенерата; 4 – цемент + 1,5% регенерата; 5 – цемент + 2,5% регенерата



Рис. 45. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 4 при В/Ц = НГ: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 0,5% регенерата; 3 – цемент + 2,5% регенерата

Регенерат № 2 является представителем третьей группы, замедляющим сроки схватывания в пределах требований стандарта (№ 2, 11, 13, 19).

Регенерат № 2 повышает прочность при сжатии в начальные сроки твердения (1-3 сут.), а марочную прочность – в возрасте 28 сут. при водоцементном отношении, равном В/Ц = 0,33, только при содержании его в количестве 0,5% как при твердении на воздухе, так и при твердении в воде.

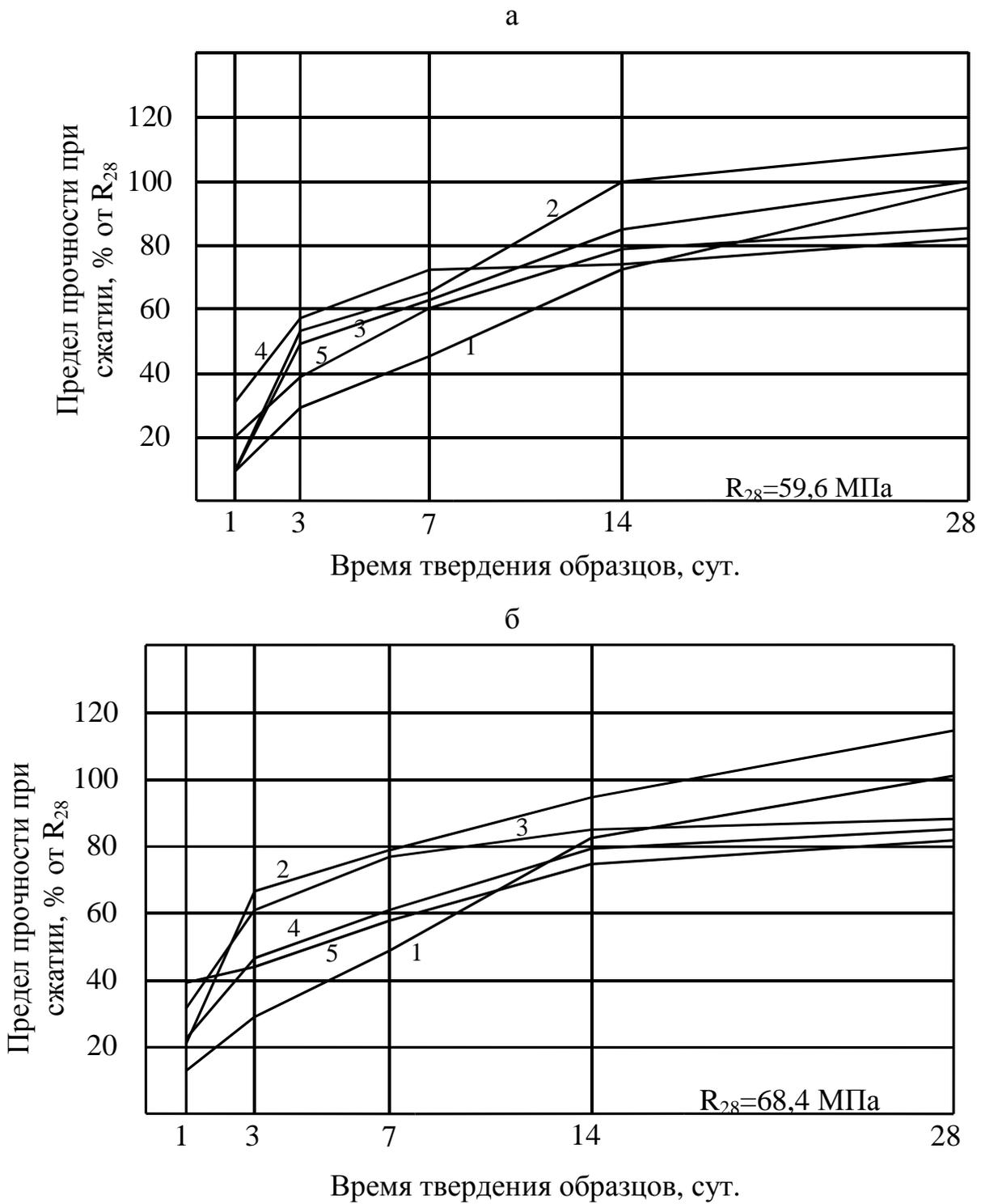


Рис. 46. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 2 при В/Ц = 0,33: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 0,5% регенерата; 3 – цемент + 1% регенерата; 4 – цемент + 1,5% регенерата; 5 – цемент + 2% регенерата

При водоцементном отношении, равном нормальной густоте цементного теста, характер влияния на прочность регене-

рата № 2 не меняется, но марочная прочность в возрасте 28 сут. повышается незначительно при содержании его при хранении в воде – 1%, при хранении на воздухе – 0,5%.

Эти добавки содержат незначительное количество катионов меди, цинка, свинца (общее количество этих солей 10-15%). Основными компонентами этих регенератов являются соли NaF и Na_2SiF_6 . По всей видимости, при гидролизе клинкерных минералов образуемая гидроокись кальция взаимодействует с этими солями, щелочность среды понижается, соответственно замедляются реакции гидратации.

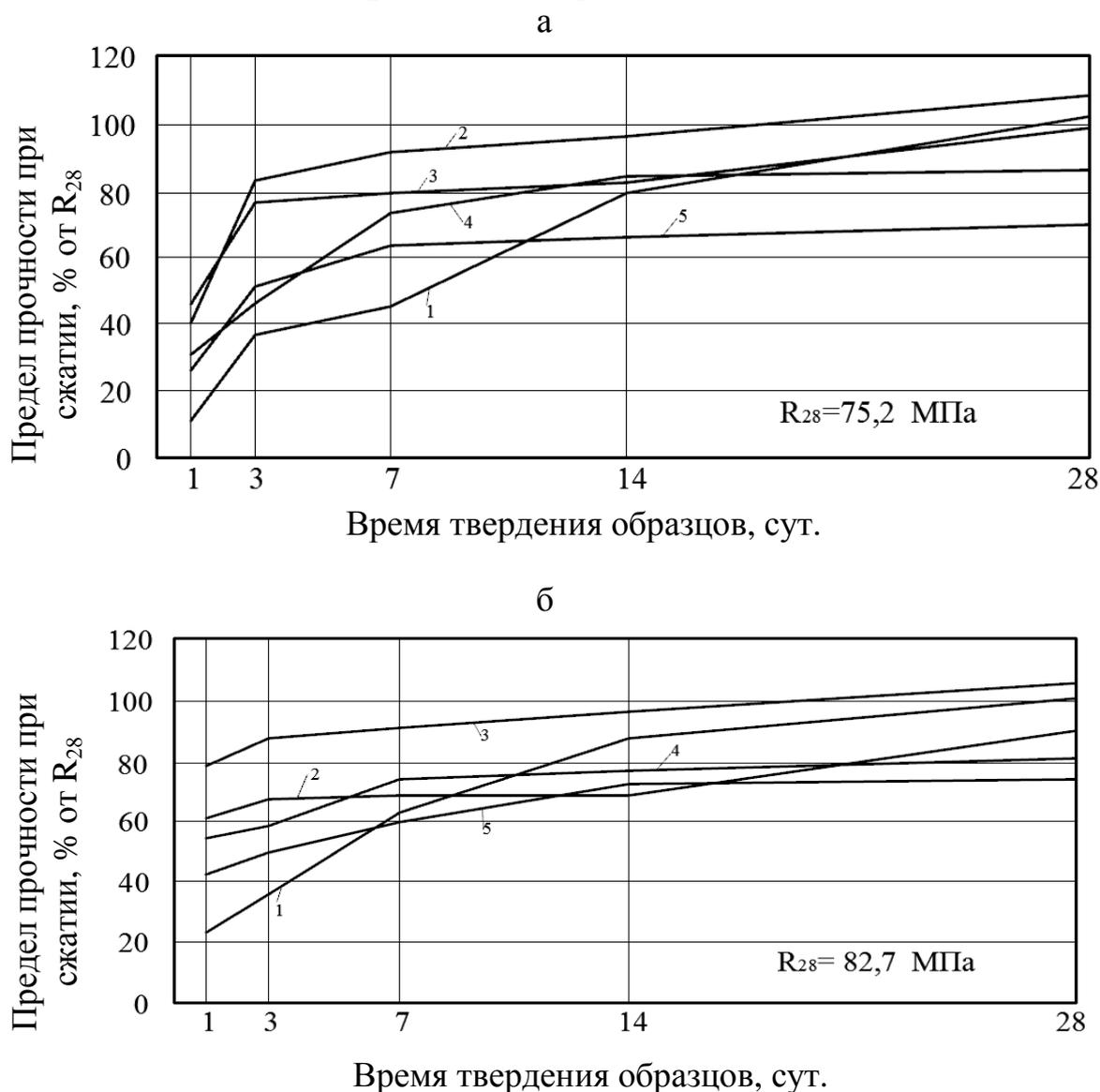


Рис. 47. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 2 при В/Ц = НГ: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 0,5% регенерата; 3 – цемент + 1% регенерата; 4 – цемент + 1,5% регенерата; 5 – цемент + 2% регенерата

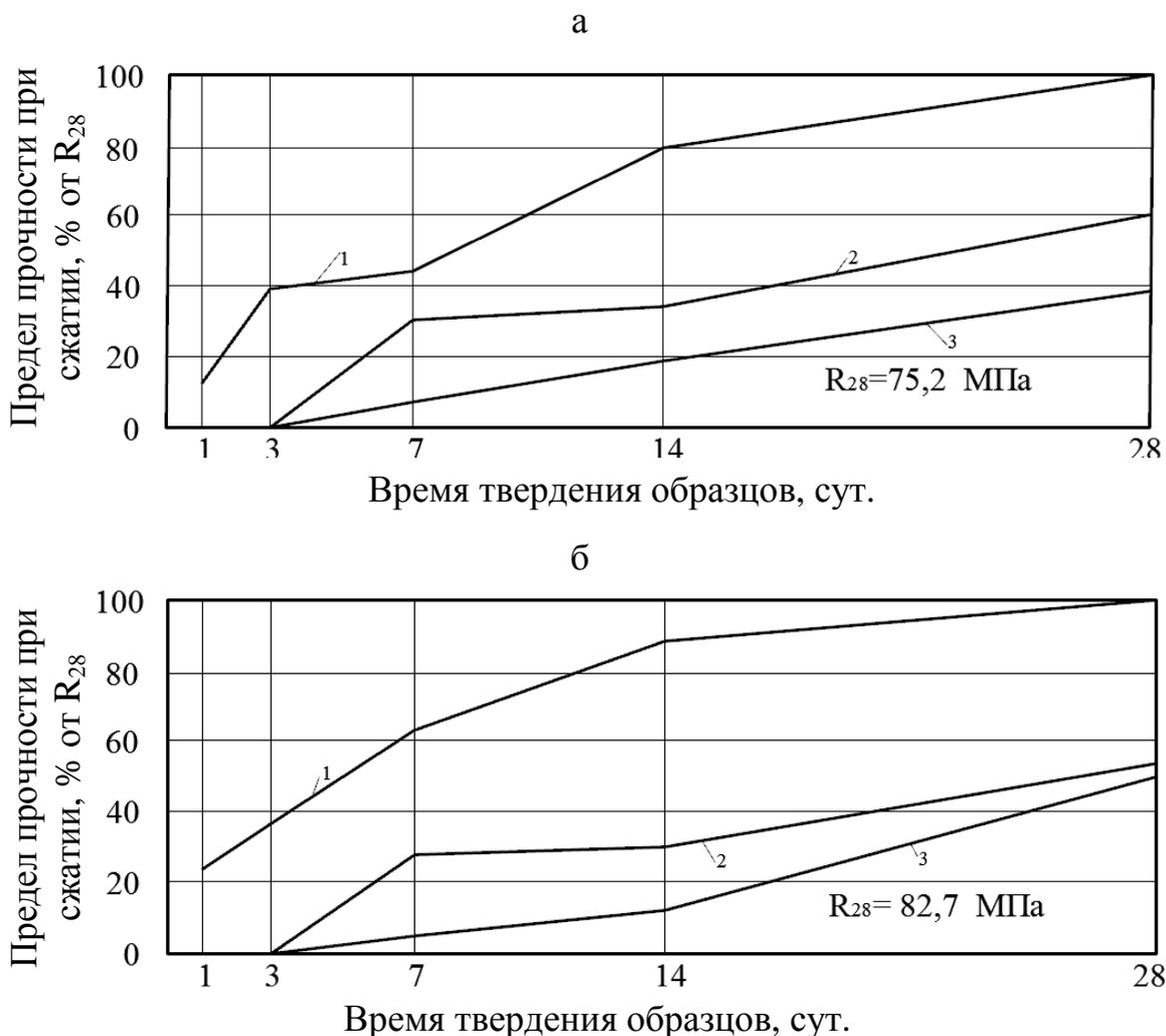


Рис. 48. Кинетика твердения цементного теста с регенератом № 5 и 6 при В/Ц = НГ: а – твердение в нормальных условиях; б – твердение в воде; 1 – цемент без регенерата; 2 – цемент + 2,5 % регенерата № 5; 3 – цемент + 2,5 % регенерата № 6

Выводы

1. Исследованные соли по влиянию на сроки схватывания можно разделить на 4 группы:

1 группа – соли, ускоряющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5%) в цементном тесте: NaNO_3 , FeCl_3 , NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$;

2 группа – соли, незначительно замедляющие или ускоряющие сроки схватывания при малом содержании (до 0,5%) и ускоряющие – при большем содержании (до 2,5%) в цементном тесте: KNO_3 , NiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

3 группа – соли, замедляющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5%) в цементном тесте: NaF , Na_2SiF_6 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;

4 группа – соли, интенсивно замедляющие сроки схватывания при любом их содержании (до 2,5%) в цементном тесте $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , CuCl_2 .

2. Регенераты являются добавками, регулирующими основные строительные-технические свойства цемента. Они могут быть:

регуляторами сроков схватывания (ускорителями и замедлителями начала схватывания цемента);

ускорителями твердения – повышающими начальную прочность цемента;

повышающими прочность – повышающими активность цемента в возрасте, установленном стандартами на продукцию для марочной прочности;

пластифицирующими – уменьшающими водопотребность цемента.

Ускорителями являются регенераты, содержащие в своем составе соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые существенно сокращают сроки схватывания цементного теста (общее содержание солей тяжелых металлов не превышает 10%). Оптимальное содержание ускоряющих добавок – 2-2,5%. Увеличение солей тяжелых металлов в составе регенератов до 10-20% и солей фтористоводородной кислоты свыше 40% замедляет сроки схватывания цементного теста в пределах требований стандарта. Введение регенератов, содержащих соли тяжелых металлов в количестве 20% и более, интенсивно замедляют сроки схватывания цемента.

3. Ускорителями твердения и повышающими прочность являются регенераты, содержащие в своем составе соли щелочных и щелочно-земельных металлов (содержание солей тяжелых металлов не превышает 10%).

ГЛАВА 3. ЦЕМЕНТНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ С ДОБАВКАМИ РЕГЕНЕРАТОВ

3.1. Характеристика материалов

Для изучения влияния добавок регенератов на свойства цементно-минеральных смесей принят регенерат № 16 состава (в масс. %): NaNO_3 – 57,37; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 1,36; KNO_3 – 12,94; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ – 2,16; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 4,85; Na_3PO_4 – 2,89; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 4,09; Na_2SiO_3 – 0,34; NaCl – 15,08.

Для исследования цементно-минеральных смесей с целью использования их в конструктивных слоях дорожных одежд (при устройстве оснований) использовали известняки Кривоборьевского и песчаники Воробьевского карьеров Воронежской области. Выбор щебня этих карьеров в качестве минеральной части объясняется тем, что эти материалы наиболее характерны для Центрально-Черноземных областей и они являются местными строительными материалами. Физико-механические свойства щебня приведены в таблице 6.

Таблица 6. Физико-механические свойства щебня

Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 8267-93	Фактические показатели щебня карьеров	
		Кривоборьевского	Воробьевского
Содержание пылевидных и глинистых частиц, % по массе	Не более 3	12,5	12,3
В том числе содержание глины в комках, % по массе	Не более 2	3,05	-
Прочность: дробимость, потеря % по массе	М 300 24-28	25,8	26,2
Истираемость, потеря % по массе	И-1V 45-60	51,6	64,5
Плотность: насыпная, $\text{кг}/\text{м}^3$	-	1390	1520
Морозостойкость, потеря массы после испытания, % (15 циклов)	Не более 10	45,9	32,1

На основании результатов испытания щебня можно сделать вывод, что материалы вследствие низкой прочности, недостаточной морозостойкости и высокого содержания пылеватых и глинистых частиц в естественном состоянии не пригодны для использования в конструктивных слоях дорожных одежд автомобильных дорог в соответствии с ГОСТ 8267-93 [33]. Их

необходимо укреплять органическими или неорганическими вяжущими материалами.

Гранулометрические составы, используемые для приготовления цементно-минеральных смесей согласно ГОСТ 23558-94 [29], приведены в таблице 7. При исследовании использовали цемент Белгородского цементного завода.

Таблица 7. Гранулометрические составы щебня для приготовления цементно-минеральных смесей

Состояние	Количество частиц мельче данного размера в мм, %										
	40	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,005	Мельче 0,005
Щебень Кривоборьевского карьера											
Частные остатки, %	0,0	10,2	24,9	18,0	23,1	7,0	6,8	4,8	3,6	0,7	0,9
Полные остатки, %	0,0	10,2	35,1	53,1	76,2	83,2	90,0	94,8	98,4	99,1	100
Требования ГОСТ23558-94	До 10	20-40	35-65	50-80	60-85	70-90	75-95	80-97	85-98	87-100	100
Щебень Воробьевского карьера											
Частные остатки, %	-	0,0	30,0	22,5	12,5	9,0	7,5	4,0	3,0	3,0	100
Полные остатки, %	-	0,0	30,0	52,5	65,0	74,0	81,5	85,5	88,5	91,5	100
Требования ГОСТ23558-94	-	До 10	20-40	35-65	50-80	60-85	70-90	75-95	80-97	85-95	100

3.2. Исследование влияния добавок регенератов на свойства цементно-минеральных смесей

Результаты испытаний цементно-минеральных смесей без введения регенератов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты испытаний цементно-минеральных смесей

Щебень	Содержание цемента от массы щебня, %	Объемная масса, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			7	28	90
Известняк Кривоборьевского карьера	6	2,30	0,79	1,26	2,02
	7	2,32	1,02	1,47	2,39
	8	2,32	1,24	1,74	2,55
	9	2,32	1,56	2,08	2,89
	10	2,32	1,87	2,39	3,11
	12	2,32	2,19	3,05	3,68
Песчаник Воробьевского карьера	4	1,85	0,97	1,70	-
	5	1,85	1,62	2,37	3,04
	6	1,85	1,98	2,73	3,45
	7	1,86	2,68	3,77	4,30
	8	1,87	3,10	4,57	4,89
	9	1,87	3,27	4,62	4,93
	10	1,88	3,68	5,50	6,03
12	1,88	4,52	7,07	7,65	

Анализ результатов таблицы 8 и рисунков 49, 50 позволяет сделать следующие выводы:

цементно-минеральные смеси на щебне Кривоборьевского карьера при содержании цемента 6% относятся к марке М10; при содержании цемента 9% и более – к марке М20. По морозостойкости требованиям ГОСТ 23558-94 соответствуют смеси с содержанием цемента 10% (марка М20);

цементно-минеральные смеси на щебне Воробьевского карьера при содержании цемента 4% соответствуют марке М10, при содержании 5% цемента – марке М20, при содержании цемента 8% – марке М40, при содержании цемента 12% – марке М60. По морозостойкости цементно-минеральные смеси соответствуют марке М40 при содержании цемента 10% и более и марке М60 – при содержании цемента 12% и более.

Таким образом, цементно-минеральные смеси можно использовать для устройства переходных типов покрытий (М40 при содержании цемента 10%); верхних и нижних слоев оснований дорожных одежд на облегченных типах покрытий (марки М10, М20, М40) на дорогах 4 и 5-ой технических категорий.

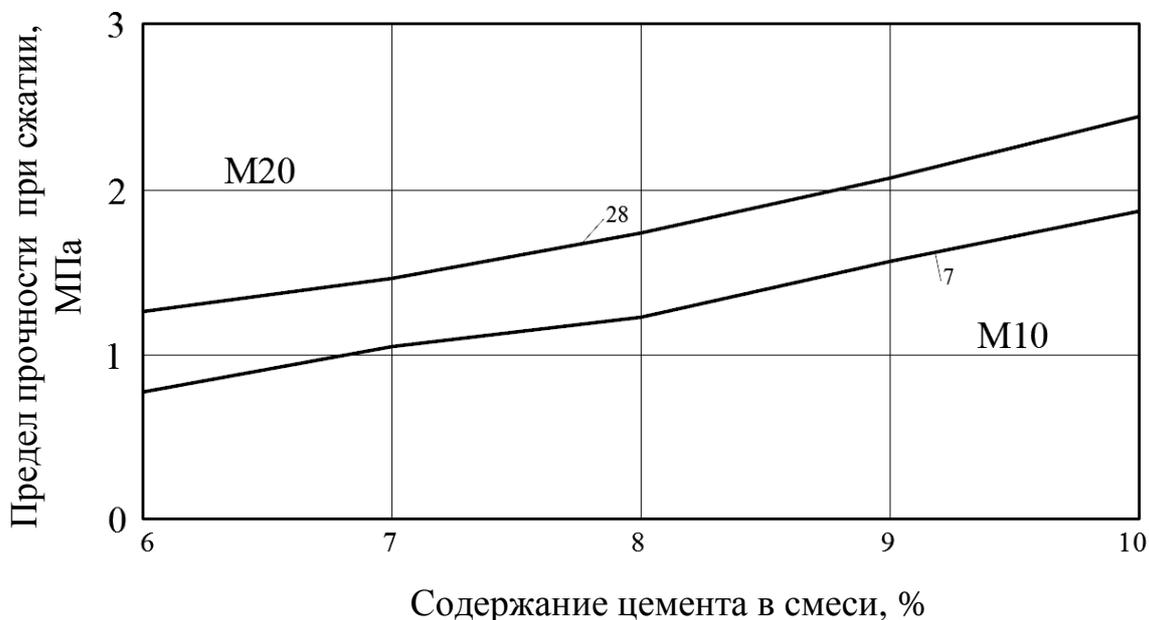


Рис. 49. Влияние содержания цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей на щебне Кривоборьевского карьера. Цифры на кривых – возраст испытания; М10 и М20 – нижние границы марки цементно-минеральных смесей



Рис. 50. Влияние содержания цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей на щебне Воробьевского карьера. Цифры на кривых – возраст испытания; М10, М20, М40, М60 – нижние границы марки цементно-минеральных смесей

В таблице 9 и рис. 51-55 приведены результаты испытаний цементно-минеральных смесей с добавкой регенерата № 16.

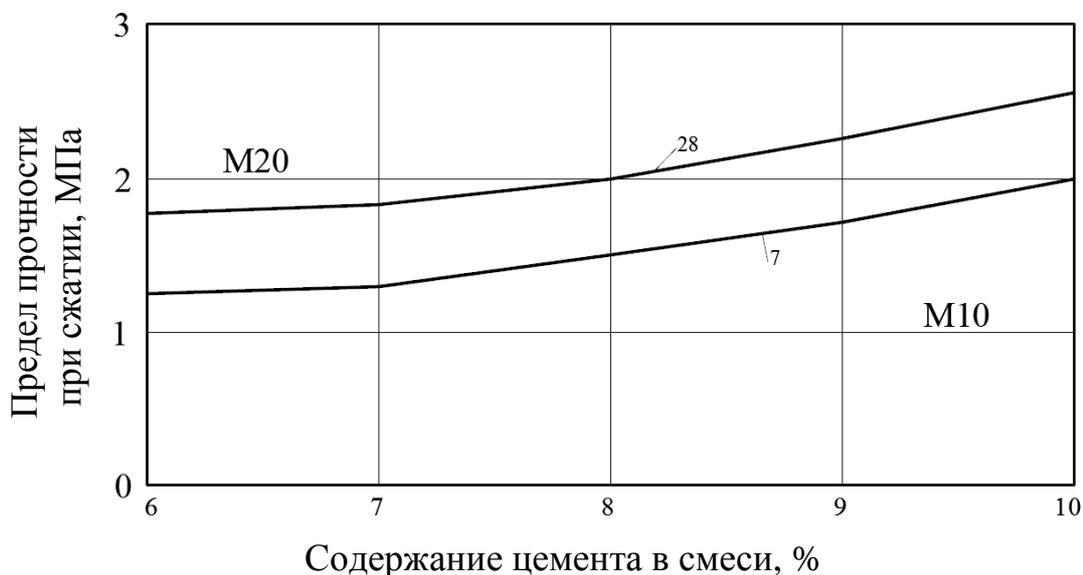


Рис. 51. Влияние содержания цемента и добавки регенерата № 16 на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей на щебне Кривоборьевского карьера с добавкой 1,5% регенерата. Цифры на кривых – возраст испытания; М10 и М20 – нижние границы марки цементно-минеральных смесей

Таблица 9. Результаты испытаний цементно-минеральных смесей с добавкой регенерата № 16

Щебень	Содержание		Объемная масса, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.	
	цемента от массы щебня	регенерата от массы цемента		7	28
Известняк Кривоборьевского карьера Воронежской области	6,0	0	2,30	0,79/63,2	1,25/100
	6,0	1,5	2,31	1,24/99,2	1,80/144,0
	7,0	0	2,32	1,02/69,3	1,47/100
	7,0	1,5	2,32	1,30/88,4	1,87/127,2
	8,0	0	2,31	1,24/71,3	1,74/100
	8,0	1,5	2,32	1,49/85,6	2,00/114,4
	9,0	0	2,32	1,56/75,0	2,08/100
	9,0	1,5	2,32	1,63/78,4	2,24/107,7
	10,0	0	2,32	1,87/78,2	2,39/100
	10,0	1,5	2,32	2,00/83,7	2,52/105,4
Песчаник Воробьевского карьера Воронежской области	4,0	0	1,85	0,97/57,1	1,70/100
	4,0	0,75	1,85	1,31/77,1	2,05/120,6
	4,0	1,5	1,85	1,55/91,18	2,10/123,53
	4,0	2,25	1,85	1,44/84,7	2,10/123,5
	4,0	3,0	1,85	1,08/63,5	1,78/104,7
	5,5	0	1,86	1,69/68,1	2,48/100
	5,5	0,75	1,86	2,23/89,9	3,09/124,6
	5,5	1,5	1,86	2,38/96,0	3,22/129,8
	5,5	2,25	1,86	2,26/91,1	3,16/127,4
	5,5	3,0	1,86	2,01/81,1	2,88/116,1
	7,0	0	1,86	2,63/69,8	3,77/100
	7,0	0,75	1,86	3,17/84,1	4,06/108,0
	7,0	1,5	1,87	3,32/88,1	4,26/113,0
	7,0	2,25	1,87	3,21/85,1	4,23/112,2
	7,0	3,0	1,87	2,70/71,6	3,99/105,8
	8,5	0	1,87	3,18/69,3	4,59/100
	8,5	0,75	1,87	3,48/75,8	5,04/109,8
	8,5	1,5	1,87	3,54/77,1	5,31/115,7
	8,5	2,25	1,87	3,50/76,3	5,31/115,7
	8,5	3,0	1,87	3,20/69,7	5,10/111,1
10,0	0	1,88	3,68/66,9	5,50/100	
10,0	0,75	1,88	4,24/77,1	6,10/110,9	
10,0	1,5	1,88	4,31/78,4	6,36/115,6	
10,0	2,25	1,88	4,28/77,8	6,40/116,4	
10,0	3,0	1,89	4,01/72,9	6,22/113,1	

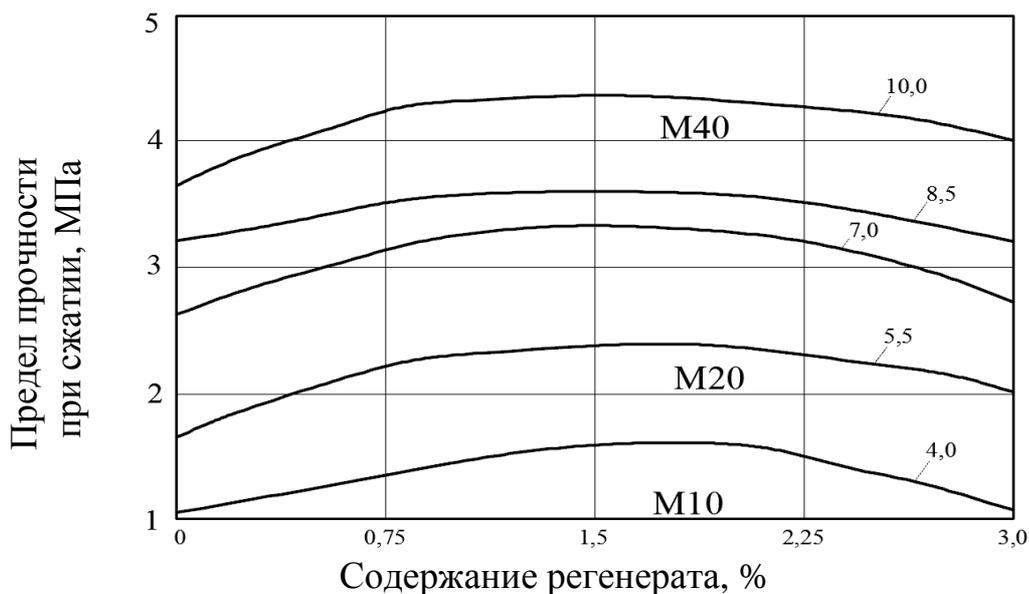


Рис. 52. Влияние содержания регенерата № 16 и цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральной смеси в возрасте 7 сут. на щебне Воробьевского карьера. Цифры на кривых – содержание регенерата, %

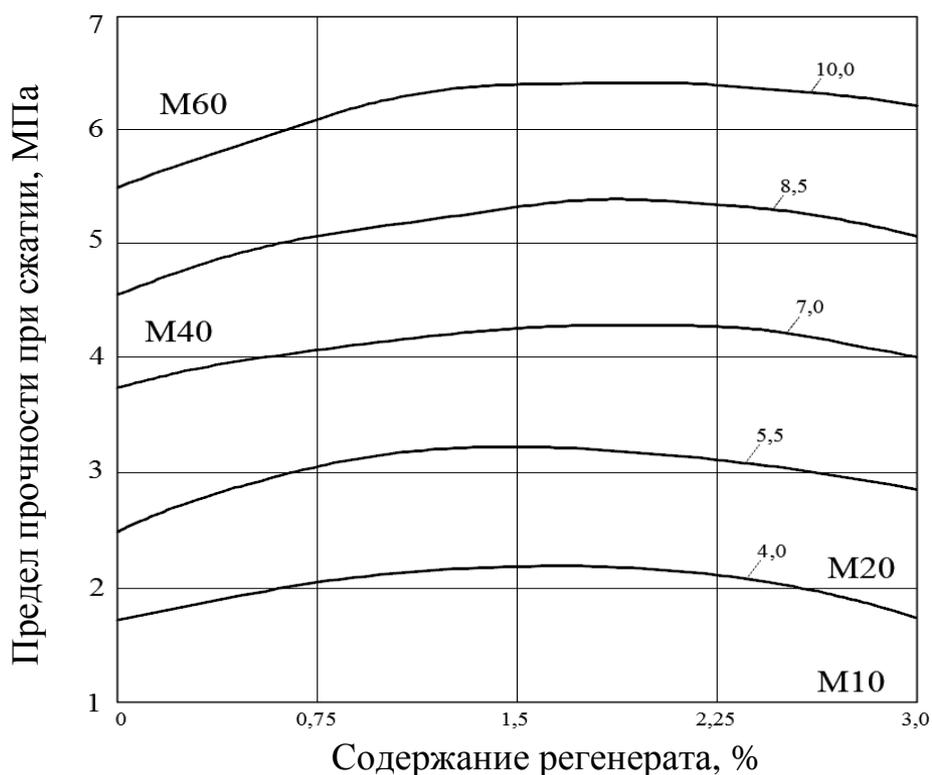


Рис. 53. Влияние содержания регенерата № 16 и цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральной смеси в возрасте 28 сут. на щебне Воробьевского карьера. Цифры на кривых – содержание цемента, %

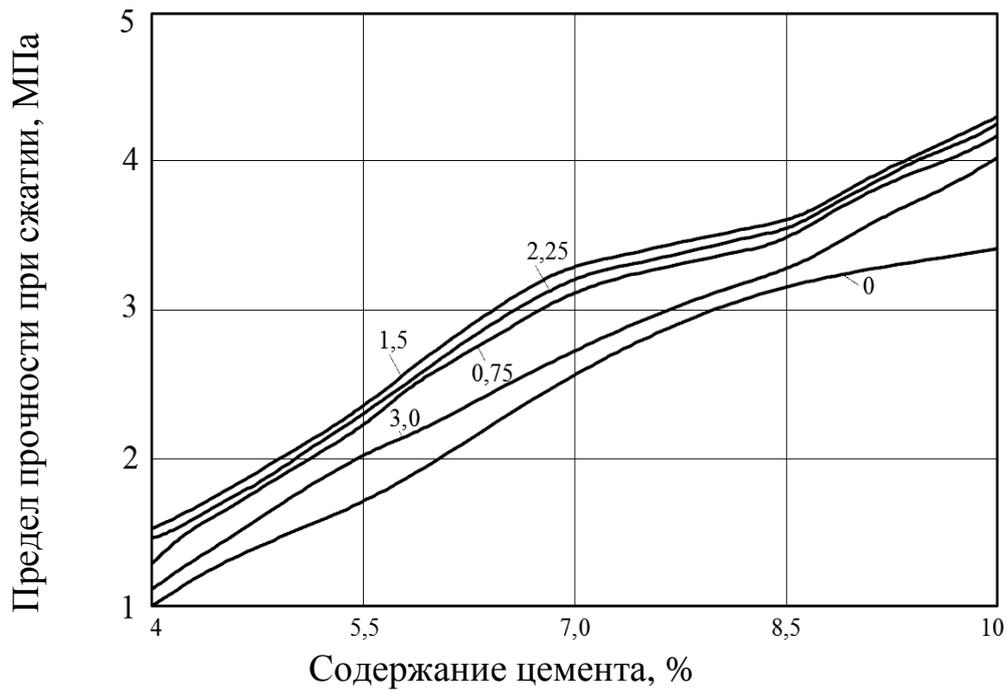


Рис. 54. Влияние содержания регенерата № 16 и цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральной смеси в возрасте 7 сут. на щебне Воробьевского карьера. Цифры на кривых – содержание регенерата, %

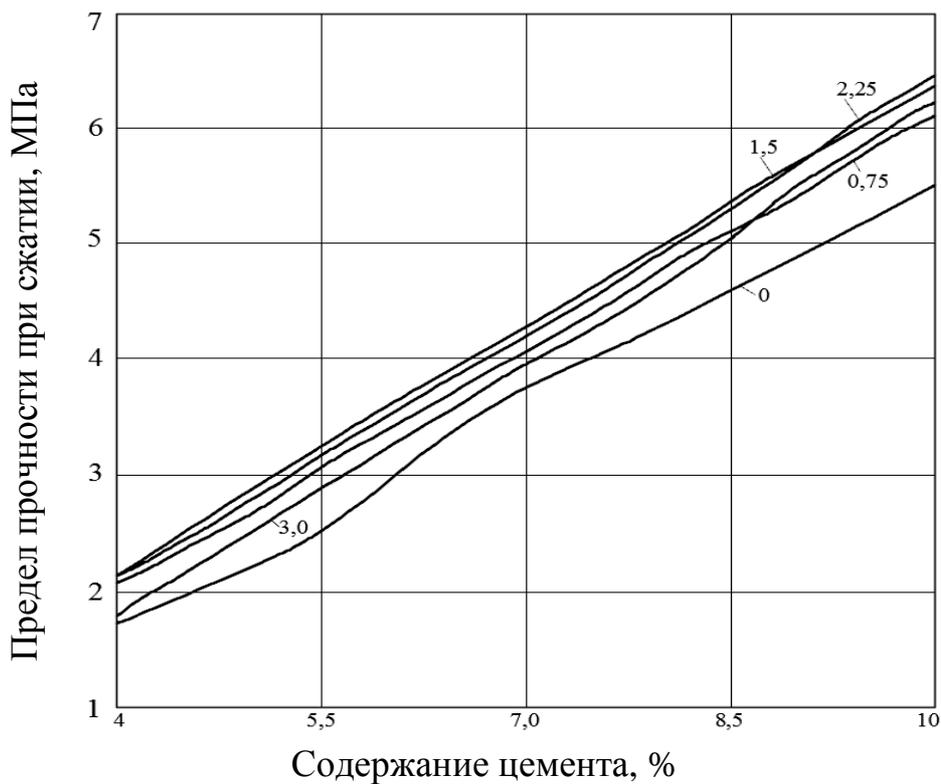


Рис. 55. Влияние содержания регенерата № 16 и цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральной смеси в возрасте 28 сут. на щебне Воробьевского карьера. Цифры на кривых – содержание регенерата, %

Анализ результатов таблицы 9 и рисунков 49-55 позволяет сделать следующие выводы:

добавки регенерата № 16 в количестве 1,5% существенно повышают пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей; на щебне Кривоборьевского карьера – на 5-44%; на щебне Воробьевского карьера – на 15-30%;

оптимальное содержание добавки регенерата на щебне Воробьевского карьера составляет 1,5-2,25%; на щебне Кривоборьевского карьера – 1,5%;

цементно-минеральные смеси на щебне Кривоборьевского карьера при содержании цемента 6% относятся к марке М10; при содержании цемента 8% и более – к марке М20. По морозостойкости требованиям ГОСТ23558-94 соответствуют смеси с содержанием цемента 9% (марка М20). Для достижения марки М20 требуется на 1% цемента меньше, чем без добавки регенерата;

цементно-минеральные смеси на щебне Воробьевского карьера при содержании цемента 4% без добавки регенерата соответствуют марке М10, при добавке регенерата в количестве 0,75% и том же содержании цемента 4% смесь соответствует уже марке М20; при содержании 7% цемента без добавки регенерата – марке М20, а при добавке регенерата в количестве 0,75% и том же содержании цемента 7% смесь соответствует уже марке М40; при содержании цемента 10% – марке М40, а при добавке регенерата в количестве 0,75% и том же содержании цемента 10% смесь соответствует уже марке М60. По морозостойкости цементно-минеральные смеси с добавкой регенерата в количестве 0,75% соответствуют марке М40 при содержании цемента 7% и более и марке М60 – при содержании цемента 10% и более.

Таким образом, цементно-минеральные смеси с добавками регенератов в количестве 0,75% на основе щебня Кривоборьевского карьера можно использовать для устройства верхних и нижних слоев оснований дорожных одежд на облегченных типах покрытий (М20 при содержании цемента 9%).

Цементно-минеральные смеси на основе щебня Воробьевского карьера можно использовать при строительстве верхних

и нижних слоев оснований всех типов покрытий согласно марке материала [29].

3.3. Влияние вида цемента на свойства цементного теста с добавками регенератов

Для изучения влияния вида цемента на свойства цементного теста были взяты цементы Подгоренского и Белгородского цементных заводов.

Минералогический состав шлакопортландцемента марки «400» Подгоренского цементного завода представлен следующими компонентами (в масс. %):

трехкальциевый силикат (C_3S) – 42;
двухкальциевый силикат (C_2S) – 27;
двухкальциевый алюминат (C_2A) – 13;
алюмоферрит (C_4AF) – 8.

Минералогический состав портландцемента марки «400» Белгородского цементного завода представлен следующими компонентами (в масс. %):

трехкальциевый силикат (C_3S) – 62;
двухкальциевый силикат (C_2S) – 17;
двухкальциевый алюминат (C_2A) – 4;
алюмоферрит (C_4AF) – 8.

Состав применяемых регенератов:

регенерат № 15: $NaNO_3$ – 43,72%; $Al(NO_3)_3$ – 1,03%; KNO_3 – 23,60%; $Fe(NO_3)_2$ – 0,84%; Na_3PO_4 – 3,05%; Na_2SiO_3 – 0,36%; $NaCl$ – 11,32%; Na_2SO_4 – 16,08%;

регенерат № 16: $NaNO_3$ – 57,37%; $Al(NO_3)_3$ – 1,36%; KNO_3 – 12,94%; $Fe(NO_3)_2$ – 2,16%; $Ca(NO_3)_2$ – 4,85%; Na_3PO_4 – 2,89%; $Ca(OH)_2$ – 4,09%; Na_2SiO_3 – 0,34%; $NaCl$ – 15,08%;

регенерат № 20: $Al(OH)_3$ – 100%.

Нормальную плотность, сроки схватывания и предел прочности при сжатии определяли согласно ГОСТ 310.3-76*, ГОСТ 30744-2001 [31, 32] с уточненной методикой определения нормальной плотности [88].

Результаты исследований по влиянию регенератов на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста представлены в таблице 10 [189].

Таблица 10. Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавками регенератов

Вид цемента	Но- мер реге- ге- нера та	Со- дер- жа- ние ре- генера- та, %	Нор- мальная густота цемент- ного те- ста, %	Сроки схваты- вания цементно- го теста, ч.-мин.		Время тверде- ния, ч.- мин.
				начало	конец	
Портландце- мент марки «400» Белго- родского це- ментного заво- да	15	0	26,5	3-08	4-15	1-07
		1,5	26,7	2-45	4-06	1-21
		3,0	26,9	2-15	3-10	0-55
	16	1,5	26,6	2-12	3-20	1-08
		3,0	26,8	2-20	3-40	1-20
	20	0,5	26,9	1-47	2-42	0-55
		1,5	27,2	1-20	2-45	1-25
		3,0	27,8	1-33	2-20	0-47
	Шлакопорт- ланд- цемент марки «300» Подго- ренского це- ментного заво- да	15	0	24,6	2-43	6-25
1,5			24,6	1-55	5-42	3-47
3,0			25,0	2-22	6-05	3-43
16		1,5	24,7	1-43	5-30	3-47
		3,0	25,3	2-15	6-08	3-53
20		1,5	25,0	2-09	6-12	4-03
		3,0	25,6	1-48	5-43	3-55

Как видно из представленных результатов, с увеличением содержания регенератов нормальная густота цементного теста возрастает. Наибольшая водопотребность у цементов с содержанием регенерата № 20 в количестве 3,0%. Это объясняется повышением щелочности среды, что ускоряет растворимость клинкерных минералов, гидролиз и гидратацию продуктов новообразований.

Все применяемые в данной главе регенераты являются ускорителями сроков схватывания цементного теста. Наибольший эффект ускорения сроков схватывания наблюдается при введении в цементное тесто регенерата № 20 в количестве 3% при обоих видах цемента.

Оптимальное содержание регенератов по срокам схватывания для портландцемента Белгородского цементного завода равно 3% при введении регенерата № 15; 1,5% – при введении регенерата № 16; и 1,5% – при введении регенерата № 20. Оп-

тимальное содержание регенератов для шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода: 1,5% – при введении регенерата № 15; 1,5% – при введении регенерата № 16; и 3% – при введении регенерата № 20.

Ускорение сроков схватывания цементов при введении исследуемых регенератов объясняется воздействием катионов К, Na, Ca, Mg, Al, входящих в состав регенератов. Катионы первой группы не вступают в химические реакции с клинкерными минералами и сохраняются в поровой жидкости. Находящиеся в составе жидкой фазы одновалентные катионы при разных концентрациях добавки регенерата влияют на растворимость клинкерных минералов цемента, степень перенасыщения жидкой фазы, фазовый состав и стабильность продуктов новообразований. Двухвалентные катионы вступают в химические взаимодействия с клинкерными минералами и принимают участие в формировании структуры цементного камня [143].

Результаты исследований по влиянию регенератов на кинетику твердения цементного теста приведены в таблице 11 и рисунках 56-61.

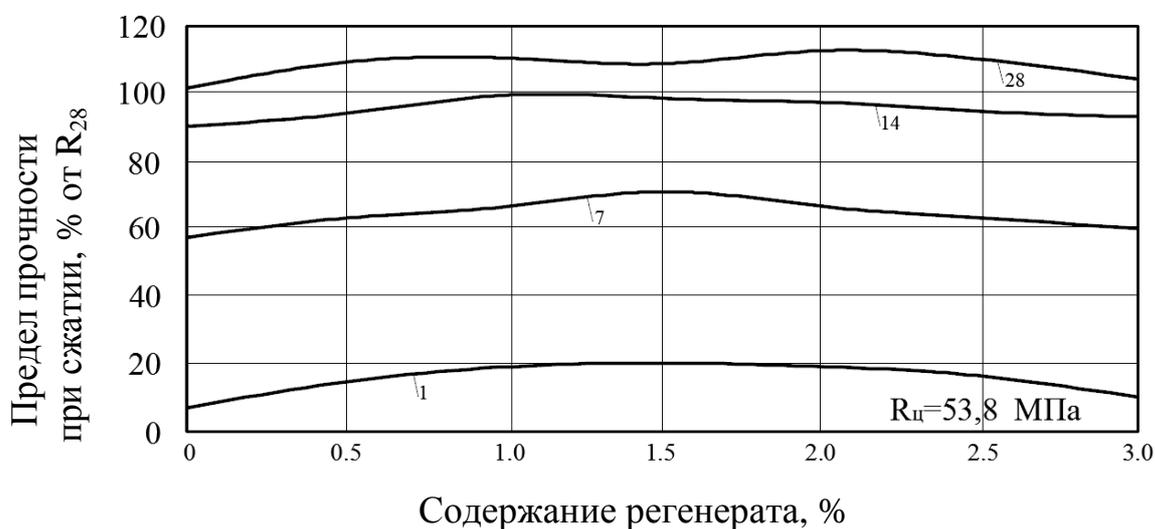


Рис. 56. Влияние содержания регенерата № 15 на кинетику твердения цементного теста нормальной густоты в нормальных условиях твердения цемента Подгоренского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

Таблица 11. Влияние добавок регенератов на пределы прочности при сжатии цемента при нормальной густоте

Вид цемента	Номер регенерата	Содержание, %	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.			
			1	7	14	28
Шлакопортландцемент марки «300» Подгоренского цементного завода	15	0	3,9 / 7,3	31,2 / 58,0	49,8 / 92,6	53,8 / 100,0
		0,5	7,1 / 13,2	34,4 / 63,9	50,9 / 94,6	58,7 / 109,1
		1,0	10,4 / 19,3	35,9 / 66,7	53,8 / 100,0	60,3 / 112,1
		1,5	11,0 / 20,4	37,8 / 70,3	53,0 / 98,5	58,7 / 109,1
		2,0	10,8 / 20,1	36,4 / 67,7	53,9 / 100,2	62,1 / 115,5
	16	2,5	10,0 / 18,6	33,7 / 62,6	51,5 / 95,7	59,8 / 111,2
		3,0	6,4 / 11,9	33,3 / 61,9	51,2 / 95,2	56,7 / 105,4
		0,5	7,8 / 14,5	31,2 / 58,0	48,1 / 89,4	55,2 / 102,6
		1,0	8,6 / 16,0	35,2 / 65,4	48,8 / 90,7	58,8 / 109,3
		1,5	9,2 / 17,1	34,4 / 63,9	49,8 / 92,6	57,7 / 107,3
	20	2,0	10,2 / 19,0	35,1 / 65,2	49,2 / 91,4	58,7 / 109,1
		2,5	9,4 / 17,5	35,9 / 66,7	49,8 / 92,6	57,9 / 107,6
		3,0	9,4 / 17,5	33,5 / 62,3	46,8 / 87,0	56,1 / 104,3
		0,5	3,9 / 7,2	31,9 / 59,3	48,4 / 90,0	53,6 / 99,6
		1,0	5,1 / 9,5	31,6 / 58,7	49,9 / 92,8	53,8 / 100,0

Примечание: числитель – предел прочности при сжатии, МПа; знаменатель – процент от предела прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Продолжение табл. 11

1	2	3	4	5	6	7	
Портландцемент марки «400» Белгородского цементного завода	15	0	5,3 / 8,8	24,1 / 40,2	44,0 / 73,5	59,9 / 100,0	
		0,5	4,9 / 8,2	31,8 / 53,0	49,8 / 83,1	60,5 / 101,0	
		1,0	6,5 / 10,9	33,3 / 55,6	51,4 / 85,8	61,1 / 102,0	
		1,5	7,3 / 12,2	34,1 / 56,9	52,2 / 87,1	61,9 / 103,3	
		2,0	8,0 / 13,3	34,9 / 58,3	53,0 / 88,5	62,6 / 104,5	
		2,5	8,1 / 13,5	34,9 / 58,3	53,0 / 88,5	62,7 / 104,7	
		3,0	7,9 / 13,2	34,8 / 58,1	52,8 / 88,2	62,5 / 104,3	
		16	0,5	7,6 / 12,7	30,1 / 50,3	46,8 / 78,1	62,6 / 104,5
			1,0	9,3 / 15,5	31,8 / 59,1	48,5 / 80,9	64,3 / 107,3
	1,5		10,1 / 16,9	32,6 / 54,4	49,3 / 82,3	65,1 / 108,7	
	2,0		9,9 / 16,5	32,5 / 54,3	49,2 / 82,1	64,9 / 108,3	
	2,5		8,9 / 14,9	31,4 / 52,4	48,1 / 80,3	63,8 / 106,5	
	3,0		6,9 / 11,5	30,0 / 50,1	46,2 / 77,1	61,9 / 103,3	
	20	0,5	5,8 / 9,9	30,7 / 51,3	45,5 / 76,0	60,0 / 100,1	
		1,0	6,0 / 10,0	31,9 / 53,3	46,5 / 77,6	60,9 / 101,7	
1,5		7,2 / 12,0	30,7 / 51,3	40,7 / 67,9	47,8 / 79,8		
3,0		8,5 / 14,2	26,0 / 43,4	40,0 / 66,8	48,0 / 80,0		

Примечание: числитель – предел прочности при сжатии, МПа; знаменатель – процент от предела прочности при сжатии цемента, затворенного водой

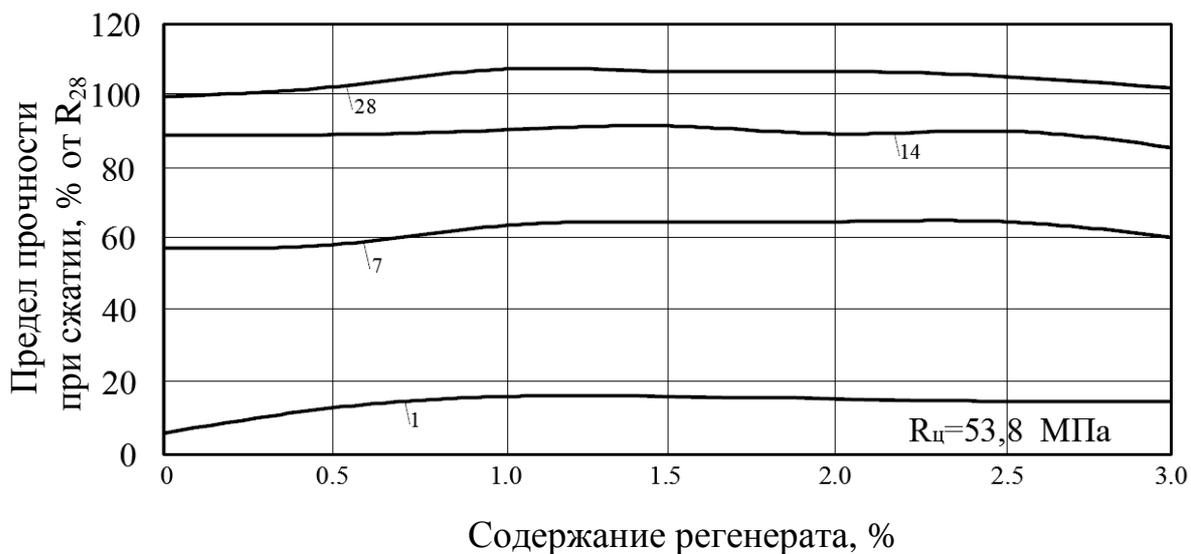


Рис. 57. Влияние содержания регенерата № 16 на кинетику твердения цементного теста нормальной плотности в нормальных условиях твердения цемента Подгоренского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

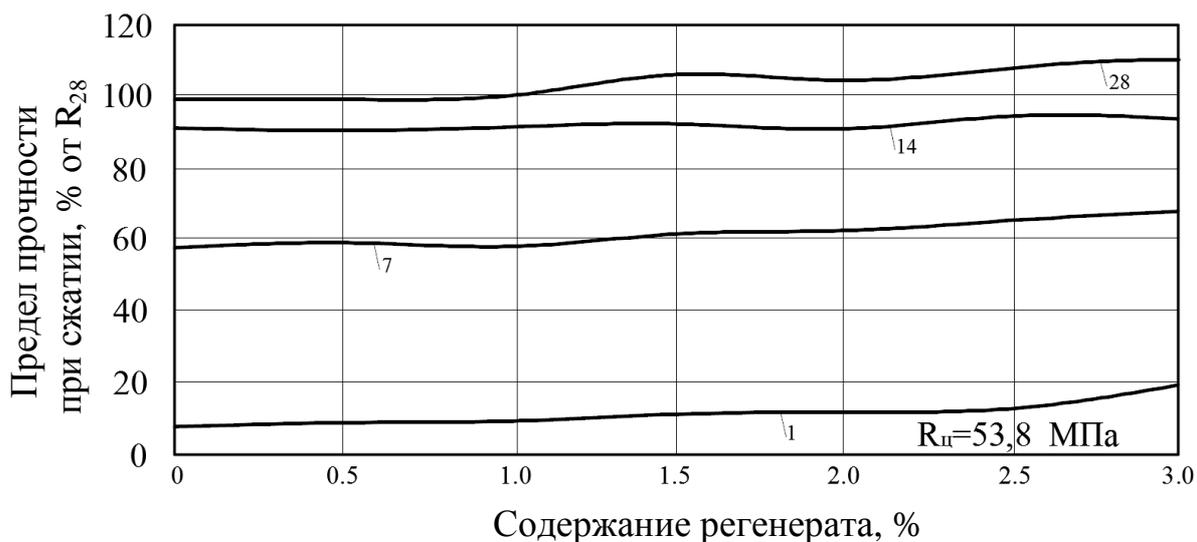


Рис. 58. Влияние содержания регенерата № 20 на кинетику твердения цементного теста нормальной плотности в нормальных условиях твердения цемента Подгоренского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

а) для шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода:

все применяемые регенераты являются добавками, повышающими марочную прочность цемента во все сроки твердения;

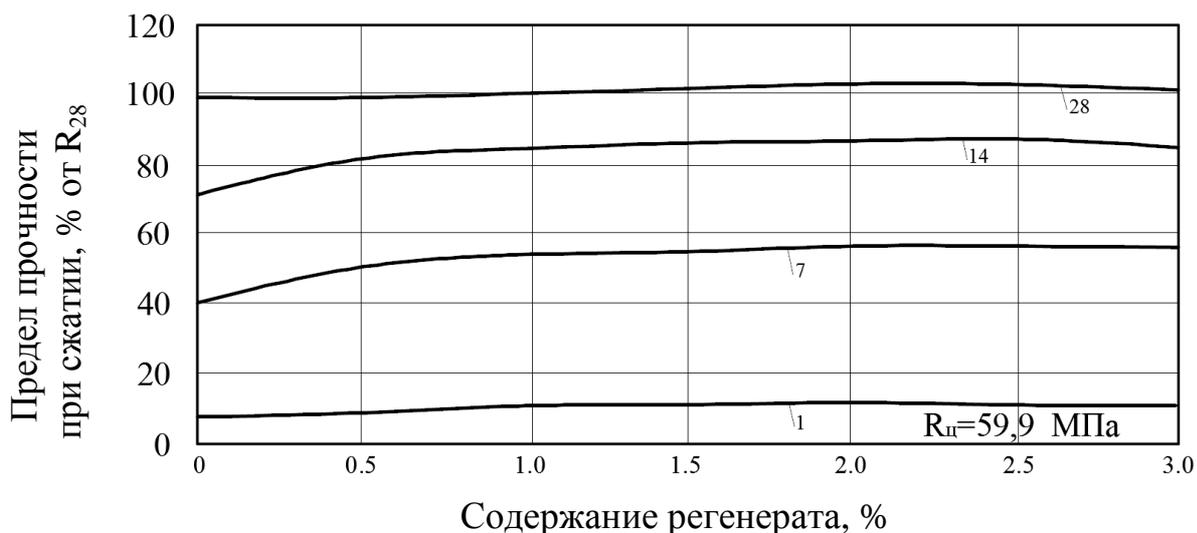


Рис. 59. Влияние содержания регенерата № 15 на кинетику твердения цементного теста нормальной плотности в нормальных условиях твердения цемента Белгородского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

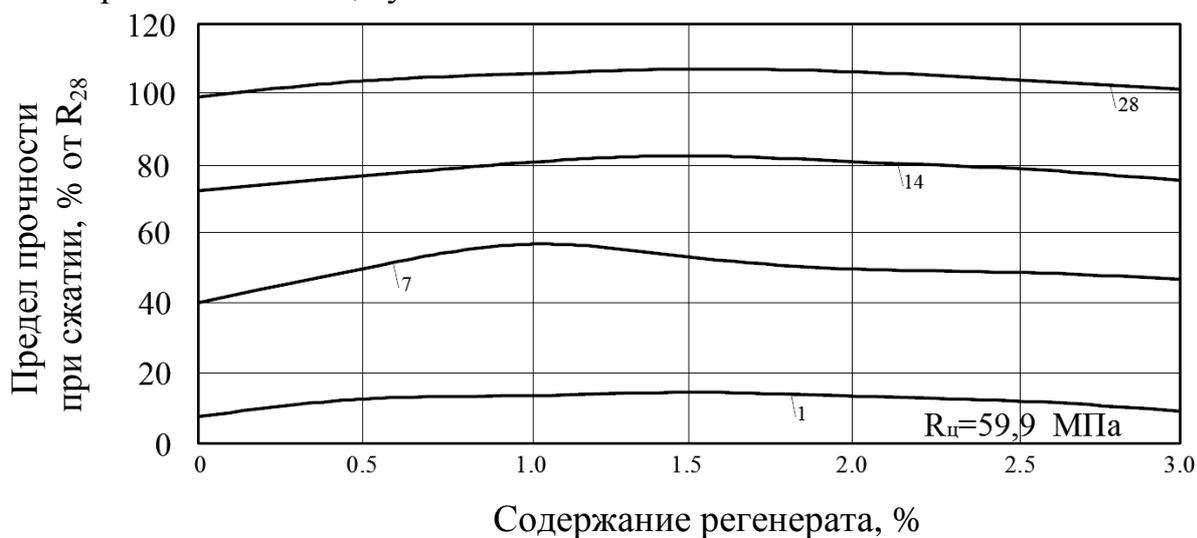


Рис. 60. Влияние содержания регенерата № 16 на кинетику твердения цементного теста нормальной плотности в нормальных условиях твердения цемента Белгородского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

оптимальное содержание регенерата № 15 равно 1,5-2% от массы цемента, в этом случае марочная прочность повышается на 15,5%;

оптимальное содержание регенерата № 16 равно 1-1,5%, в этом случае марочная прочность цемента повышается на 9,3%;

оптимальное содержание регенерата № 20 равно 3%, в этом случае марочная прочность повышается на 11,5%;

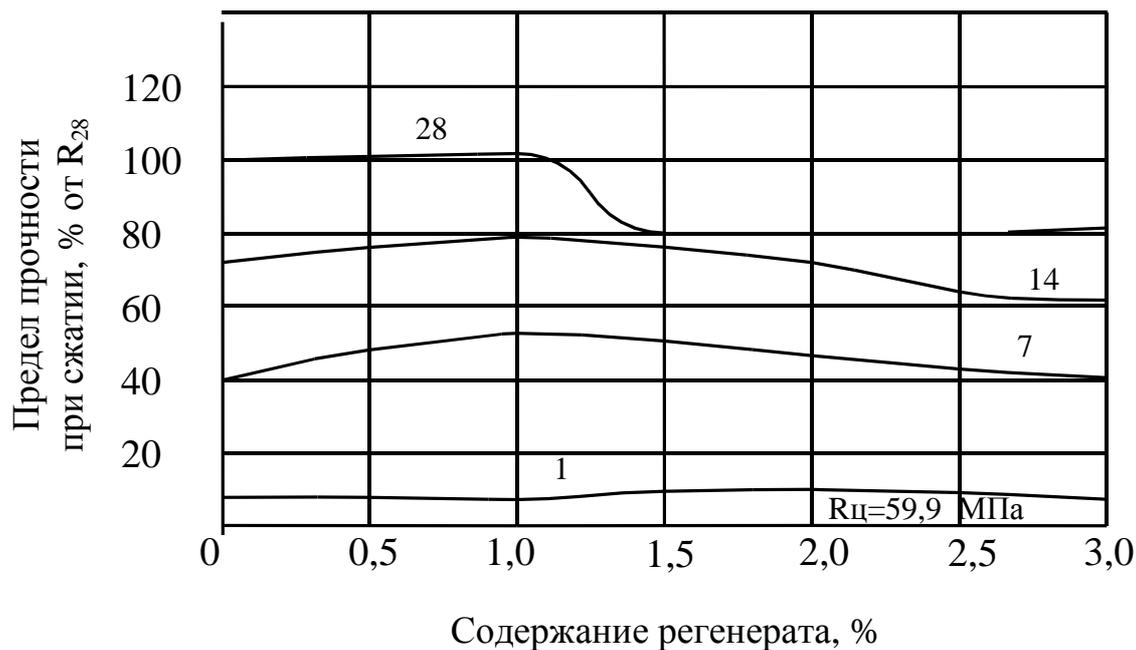


Рис. 61. Влияние содержания регенерата № 20 на кинетику твердения цементного теста нормальной плотности в нормальных условиях твердения цемента Белгородского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

б) для портландцемента Белгородского цементного завода регенераты также повышают марочную прочность цемента, но в меньшей степени по сравнению со шлакопортландцементом Подгоренского цементного завода;

оптимальное содержание регенерата № 15 равно 2,5-3% от массы цемента, в этом случае марочная прочность повышается на 4,7%;

оптимальное содержание регенерата № 16 равно 1,5%, в этом случае марочная прочность цемента повышается на 8,7%;

оптимальное содержание регенерата № 20 равно 1%, в этом случае марочная прочность повышается на 1,7%; дальнейшее увеличение содержания регенерата приводит к резкому падению предела прочности.

3.4. Влияние вида цемента на свойства цементно-минеральных смесей с добавками регенератов

Для изучения влияния вида цемента на свойства цементно-минеральных смесей были взяты цементы Подгоренского и Белгородского цементных заводов.

Минералогический состав шлакопортландцемента марки «400» Подгоренского цементного завода представлен следующими компонентами (в масс. %):

трехкальциевый силикат (C_3S) – 42;
 двухкальциевый силикат (C_2S) – 27;
 двухкальциевый алюминат (C_2A) – 13;
 алюмоферрит (C_4AF) – 8.

Минералогический состав портландцемента марки «400» Белгородского цементного завода представлен следующими компонентами (в масс. %):

трехкальциевый силикат (C_3S) – 62;
 двухкальциевый силикат (C_2S) – 17;
 двухкальциевый алюминат (C_2A) – 4;
 алюмоферрит (C_4AF) – 8.

Были проведены сравнительные исследования по влиянию вида цемента на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей с содержанием цемента 6% на щебне Кривоборьевского карьера (табл. 12; рис. 62, 63).

Таблица 12. Влияние регенератов ионообменных смол № 20 на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей

Вид цемента	Содержание регенерата в смеси, %	Возраст испытания, сут.	Предел прочности при сжатии
Шлакопортландцемент марки «300» Подгоренского цементного завода	0	7	0,69 / 55,2
		28	1,25 / 100,0
	1,5	7	1,16 / 92,8
		28	1,81 / 145,0
	2,0	7	1,23 / 98,4
		28	1,98 / 158,4
	3,0	7	1,33 / 106,4
		28	2,23 / 178,4
Портландцемент марки «400» Белгородского цементного завода	0	7	0,76 / 42,5
		28	1,79 / 100,0
	1,5	7	1,35 / 75,4
		28	1,98 / 110,6
	2,0	7	1,50 / 83,8
		28	2,18 / 121,8
	3,0	7	1,63 / 91,1
		28	2,18 / 121,8

На основании исследований установлено, что применение регенерата № 20, содержащего $Al(OH)_3$, наиболее эффективно для цементно-минеральных смесей на основе шлакопортландцемента. Предел прочности при сжатии возрастает на 78% против 21% на цементе Белгородского цементного завода. Это объясняется, по нашему мнению, установлением оптимального стехиометрического соотношения между клинкерными минералами и добавкой регенерата, а также образованием кристаллизационных структур на границе раздела известняк – цементный камень, усилением сцепления цементного камня с поверхностью известняка.

Портландцемент Белгородского цементного завода относится к высокоалитовым цементам (62% алита), а шлакопортландцемент Подгоренского цементного завода – к низкоалитовым (42% алита).

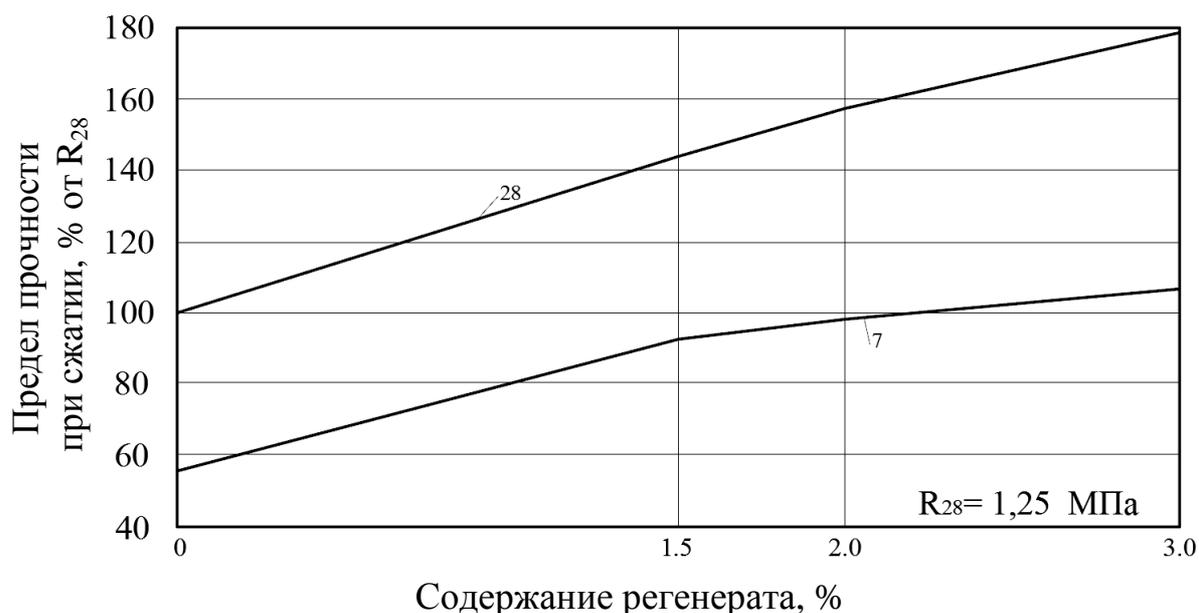


Рис. 62. Влияние содержания регенерата № 20 на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей на шлакопортландцементе Подгоренского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

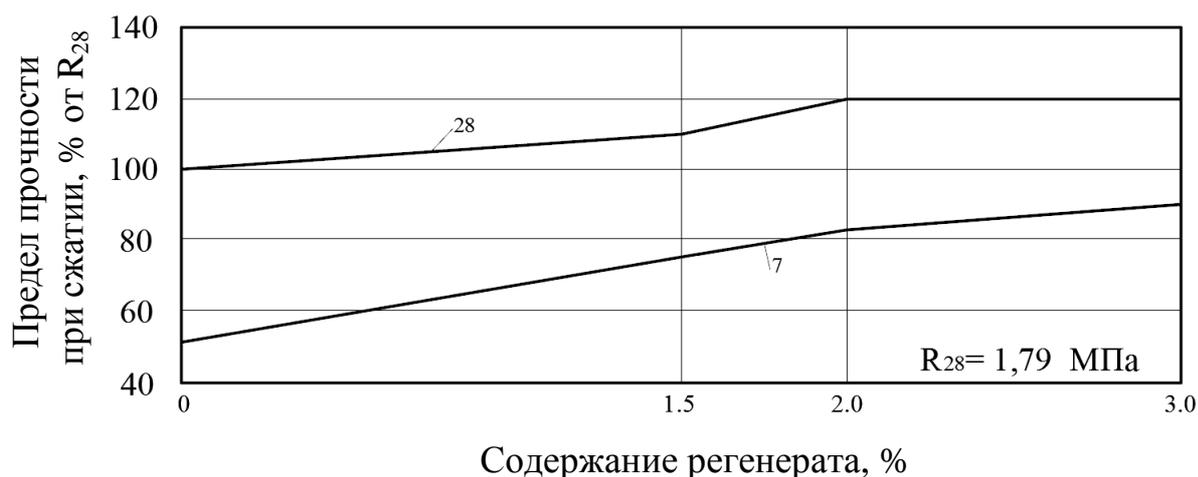


Рис. 63. Влияние содержания регенерата № 20 на пределы прочности при сжатии цементно-минеральных смесей на портландцементе Белгородского цементного завода; цифры на кривых – возраст испытания, сут.

Выводы

1. Все исследуемые в данной главе регенераты являются ускорителями сроков схватывания, повышающими активность цемента в возрасте, установленном стандартами на продукцию для марочной прочности.

2. Цементно-минеральные смеси с добавками регенератов (ускорителей сроков схватывания и твердения цемента) в количестве 0,75% на основе щебня Кривоборьевского карьера можно использовать для устройства верхних и нижних слоев оснований дорожных одежд на облегченных типах покрытий (М20 при содержании цемента 9%). Цементно-минеральные смеси на основе щебня Воробьевского карьера можно использовать при строительстве верхних и нижних слоев оснований всех типов покрытий согласно марке материала. Для достижения равнозначных показателей при применении регенератов расход цемента сокращается на 1-2%.

3. Регенераты, содержащие гидроокись алюминия, целесообразно вводить при применении в цементно-минеральных смесях низкоалитовых цементов. Введение регенератов, содержащих гидроокись алюминия, повышает марочную прочность цементно-минеральных смесей с высокоалитовыми цементами на 21%, с низкоалитовыми – на 78%.

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ СТОКОВ САХАРОРАФИНАДНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТОВ

В данной главе приведены результаты исследований по изучению возможности использования регенератов сточных вод сахарорафинадных заводов для регулирования свойств цементов [102, 103].

4.1. Характеристика регенерационных стоков и цементов

Процесс очистки кислотно-щелочных вод сахарорафинадных заводов заключается в последовательном прохождении стоков через механический, катионитовый и анионитовый фильтры, где происходит освобождение от механических примесей, катионов и анионов соответственно.

Фильтрующим материалом фильтров служит кварцевый песок. Катионитовые фильтры загружаются катионитом КУ-2 в водородной форме, а анионитовые – анионитом АН-31 или АВ-17 в гидроксильной форме.

Восстановление обменной емкости ионитовых смол осуществляется: катионита – 1-2 н. растворами сильных кислот (соляной, азотной, серной); анионита – 1 н. раствором едкого натра. В результате регенерации получаются элюаты.

В настоящее время на сахарорафинадных заводах для обесцвечивания сахарных сиропов применяется пористый анионит АВ-17-2П. Для регенерации анионита используется смесь 10% NaCl + 0,2% NaOH в количестве ~ 4 объема на объем анионита. Состав сточных регенератов зависит от качества направляемого на обесцвечивание сиропов (0, I, II рафинад), длительности предшествующего производственного цикла обесцвечивания, соблюдения технологического регламента в ходе регенерации отработанного анионита [24, 178].

Регенераты сточных вод сахарорафинадных заводов характеризуются кислотностью среды (рН), цветностью (Д) и концентрацией NaCl. Регенераты и остаточные продукты представляют собой водные растворы, содержащие красящие вещества и имеющие различную кислотность среды: кислотность среды – 3,4-11,5; цветность – 3,0-29,6; концентрация NaCl – 7,8-10,3%.

В качестве добавок, регулирующих сроки схватывания и кинетику твердения цемента использовали регенерационные стоки и остаточные продукты после очистки сахара Тульского сахарорафинадного завода.

Регенераты и остаточные продукты после коагуляции и ультрафильтрации Тульского сахарорафинадного завода представляют собой водные растворы, содержащие красящие вещества и имеющие различную кислотность среды. Характеристика исследуемых регенератов следующая:

регенерат № 1: кислотность (рН) – 11,5; цветность (Д) – 10,0; концентрация NaCl – 4,9%;

регенерат № 2: кислотность (рН) – 8,8; цветность (Д) – 6,72; концентрация NaCl – 8,6%;

регенерат № 3 (концентрат красящих веществ после ультрафильтрации): кислотность (рН) – 7,5; цветность (Д) – 29,6; концентрация NaCl – 10,3 %;

регенерат № 4 (осадок после коагуляции $AlCl_3$): кислотность (рН) – 4,45; концентрация NaCl – 7,8%; сухой остаток – 99,07 г/л, после прокаливания – 33,7 г/л;

регенерат № 5 (осадок после коагуляции $FeCl_3$): кислотность (рН) – 3,4; концентрация NaCl – 8,0%; сухой остаток – 99,4 г/л, после прокаливания – 35,5 г/л.

В наших исследованиях использовали регенераты как в чистом виде, так и разбавленные водой в соотношении 1:0, 1:1, 1:3, 1:6, 1:10, 1:20, 1:50. Характеристика этих растворов приведена в таблице 13.

Для проведения экспериментальных работ по влиянию производственных регенератов и остаточных продуктов после очистки сахара методами коагуляции и ультрафильтрации производственного состава Тульского сахарорафинадного завода использовали шлакопортландцемент марки «300» Липецкого цементного завода (станция Чугун Липецкой области). Свойства цемента приведены в таблице 2.

Нормальную густоту, сроки схватывания и прочность определяли согласно ГОСТ 310.3-76* и ГОСТ 30744-2001 [31, 32] с уточненной методикой определения нормальной густоты [88].

Таблица 13. Характеристика разбавленных растворов

Соотношение регенерат : вода	Регенерат № 1		Регенерат № 2		Регенерат № 3		Регенерат № 4 (осадок после коагуляции AlCl ₃)		Регенерат № 5 (осадок после коагуляции Fe Cl ₃)	
	Цвет- ность	Цвет- ность	Концен- трация NaCl	Цвет- ность	Концен- трация NaCl	Цвет- ность	Концен- трация NaCl	Концен- трация NaCl	Цвет- ность	Концен- трация NaCl
1:0	10,000	4,90	6,72	8,60	29,20	10,30	-	8,00	-	7,80
1:1	5,000	2,45	3,36	4,30	14,60	5,15	-	4,00	-	3,90-
1:3	2,500	1,20	1,68	2,15	7,30	2,60	-	2,00	-	2,00-
1:6	1,480	0,70	0,96	1,20	4,2	1,50	-	1,17	-	1,10-
1:10	0,870	0,50	0,60	0,83	-	-	-	0,75	-	0,71-
1:20	0,450	0,24	0,30	0,42	-	-	-	0,38	-	0,35-
1:50	0,185	0,10	0,12	0,19	-	-	-	0,16	-	0,15-

Минералогический состав портландцемента марки «300» Липецкого цементного завода представлен следующими компонентами (в масс. %):

трехкальциевый силикат (C_3S) – 43;
двухкальциевый силикат (C_2S) – 26;
двухкальциевый алюминат (C_2A) – 13;
алюмоферрит (C_4AF) – 8.

4.2. Влияние производственных регенерационных стоков на сроки схватывания и кинетику твердения цемента

Результаты исследования влияния производственных составов регенерационных стоков на сроки схватывания цемента приведены в таблице 14.

Анализируя данные таблицы 14, можно сделать следующие выводы о влиянии регенератов на сроки схватывания цементного теста:

все регенераты существенно увеличивают сроки схватывания цементного теста;

наибольшее влияние на замедление сроков схватывания, по нашему мнению, оказывает цветность раствора, которая обусловлена наличием красящих органических веществ; даже наличие в их растворах ускорителей сроков схватывания не может ликвидировать замедляющего воздействия красящих органических веществ на сроки схватывания цемента;

регенераты естественного производственного состава и при разбавлении водой до соотношения 1 : 10 не рекомендуется использовать в качестве добавки в бетонные смеси, так как они существенно замедляют сроки схватывания.

Разбавляя регенераты и остаточные продукты после коагуляции и ультрафильтрации водой в соотношении 1 : 20, 1 : 50 и более, можно целенаправленно регулировать сроки схватывания цемента [102, 103, 125, 126].

Исследование кинетики твердения шлакопортландцемента марки «300» Липецкого цементного завода при введении регенератов и остаточных продуктов после очистки стоков методами коагуляции и ультрафильтрации в качестве затворителя проводили на образцах-кубиках с размером ребра 20 мм.

Таблица 14. Влияние производственных составов регенерационных стоков на сроки схватывания цемента при В/Ц = 0,33

Номер регенерата	Соотношение регенерат : вода	Сроки схватывания, ч. - мин.		Время твердения, ч. - мин.
		начало	конец	
1	2	3	4	5
1	1 : 0	Не схватился после 28 сут.		-
	1 : 1	208-00	271-00	63-00
	1 : 3	182-00	197-00	15-00
	1 : 6	190-00	194-00	4-00
	1 : 10	104-00	108-00	4-00
	1 : 20	56-30	60-30	4-00
	1 : 50	36	40-00	4-00
2	1 : 0	128-00	170-30	42-30
	1 : 1	111-30	125-00	13-30
	1 : 3	99-00	110-00	11-00
	1 : 6	98-30	109-00	10-30
	1 : 10	54-00	60-00	4-00
	1 : 20	36-00	39-30	3-30
	1 : 50	26-30	28-30	2-00
3 (концентрат красящих веществ)	1 : 0	Не схватился после 28 сут.		-
	1 : 1	198-00	260-00	62-00
	1 : 3	180-00	240-00	60-00
	1 : 6	111-00	172-00	61-00
	1 : 10	81-00	140-00	59-00
	1 : 20	61-00	65-00	4-00
	1 : 50	61-30	68-30	7-00
4 (осадок после коагуляции $AlCl_3$)	1 : 0	176-00	190-00	14-00
	1 : 1	96-00	100-00	4-00
	1 : 3	68-00	70-00	2-00
	1 : 6	60-00	64-00	4-00
	1 : 10	49-00	53-00	4-00
	1 : 20	36-00	42-00	6-00
	1 : 50	16-00	19-00	3-00
5 (осадок после коагуляции $FeCl_3$)	1 : 0	168-00	172-00	4-00
	1 : 1	80-30	83-30	3-00
	1 : 3	53-00	56-20	3-20

Продолжение табл. 14

1	2	3	4	5
	1 : 6	37-30	40-00	2-30
	1 : 10	24-00	28-30	4-30
	1 : 20	17-30	19-00	1-30
	1 : 50	11-00	12-00	1-00
Цемент, затворенный водой		8-10	10-10	2-00

Результаты исследований по влиянию регенератов и остаточных продуктов после коагуляции и ультрафильтрации на кинетику твердения цементного теста представлены на рисунках 64-73.

При затворении цементного теста регенератом № 1, разбавленного водой в соотношении 1 : 3, 1 : 6, 1 : 10, 1 : 20, марочная прочность цемента увеличивается на 3-15 %. Использовать данный регенерат при разбавлении водой в соотношении 1 : 1, 1 : 0 нельзя, так как в первом случае прочность цементного камня составляет только 10% от марочной прочности цемента, а во втором случае цементное тесто практически не твердеет (рис. 64 и 65). Это объясняется присутствием в регенератах такой концентрации органических красящих веществ, которые отрицательно влияют на гидролиз и гидратацию клинкерных минералов цемента [151].

При введении в качестве затворителя регенерата № 2 (рис. 66 и 67) пределы прочности цементного камня значительно меньше, чем у цемента, затворенного водой (они составляют 75-93% от марочной прочности цемента). Только при разбавлении этого регенерата водой при соотношении 1 : 6 достигается 97 % от марочной прочности цементного камня.

При использовании в качестве затворителя цемента концентрата красящих веществ после ультрафильтрации (регенерат № 3) эффект повышения марочной прочности цемента на 10% достигается только при разбавлении этого концентрата водой при соотношении 1 : 6. В остальных случаях прочность цементного камня существенно меньше марочной прочности цемента, затворенного водой (рис. 68 и 69).

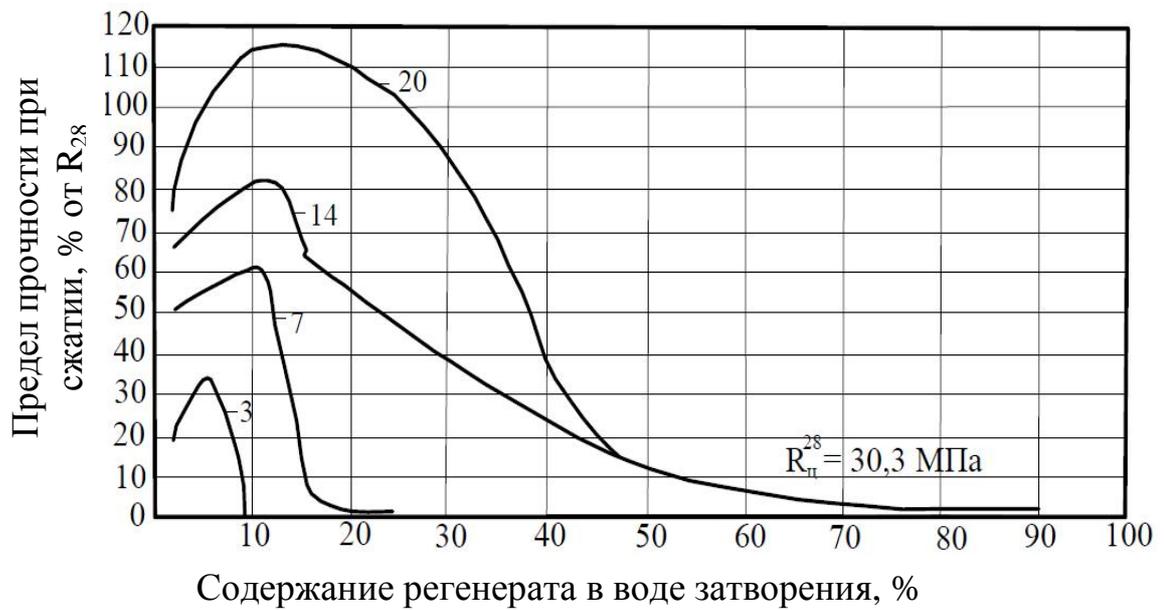


Рис. 64. Влияние содержания регенерата № 1 в воде затворения на пределы прочности при сжатии; цифры на кривых – возраст испытания образцов, сут.



Рис. 65. Кинетика твердения цементного теста во времени в зависимости от содержания регенерата № 1 в воде затворения; цифры на кривых – соотношение регенерат : вода: 1 – цемент, затворенный водой; 2 – то же, 1 : 0; 3 – то же, 1 : 1; 4 – то же, 1 : 3; 5 – то же, 1 : 6; 6 – то же, 1 : 10; 7 – то же, 1 : 20; 8 – то же, 1 : 50

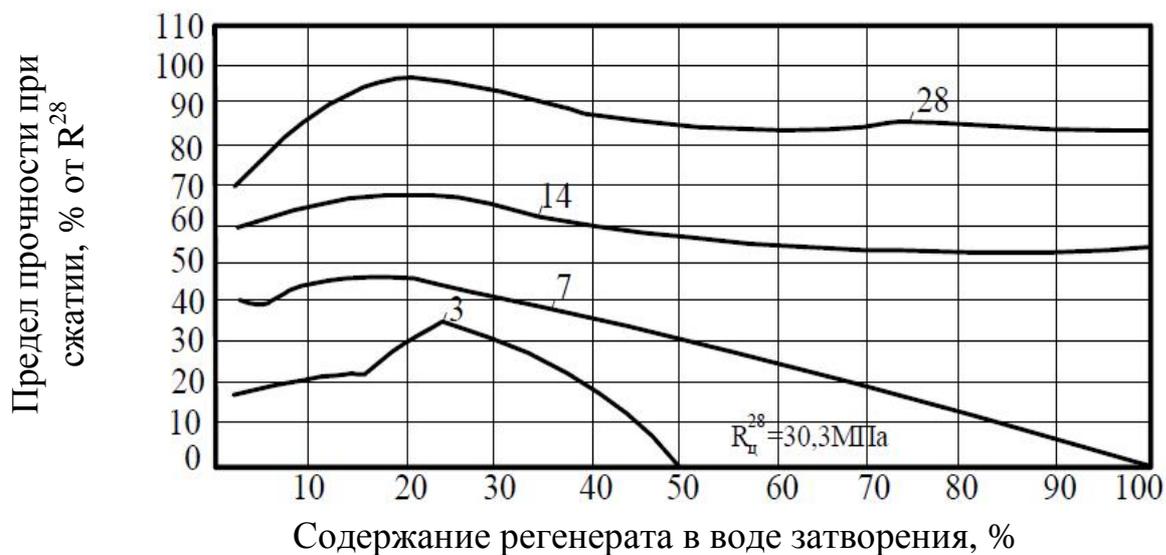


Рис. 66. Влияние содержания регенерата № 2 в воде затворения на пределы прочности при сжатии; цифры на кривых – возраст испытания образцов, сут.



Рис. 67. Кинетика твердения цементного теста во времени в зависимости от содержания регенерата № 2 в воде затворения; цифры на кривых – соотношение регенерат : вода: 1 – цемент, затворенный водой; 2 – то же, 1 : 0; 3 – то же, 1 : 1; 4 – то же, 1 : 3; 5 – то же, 1 : 6; 6 – то же, 1 : 10; 7 – то же, 1 : 20; 8 – то же, 1 : 50

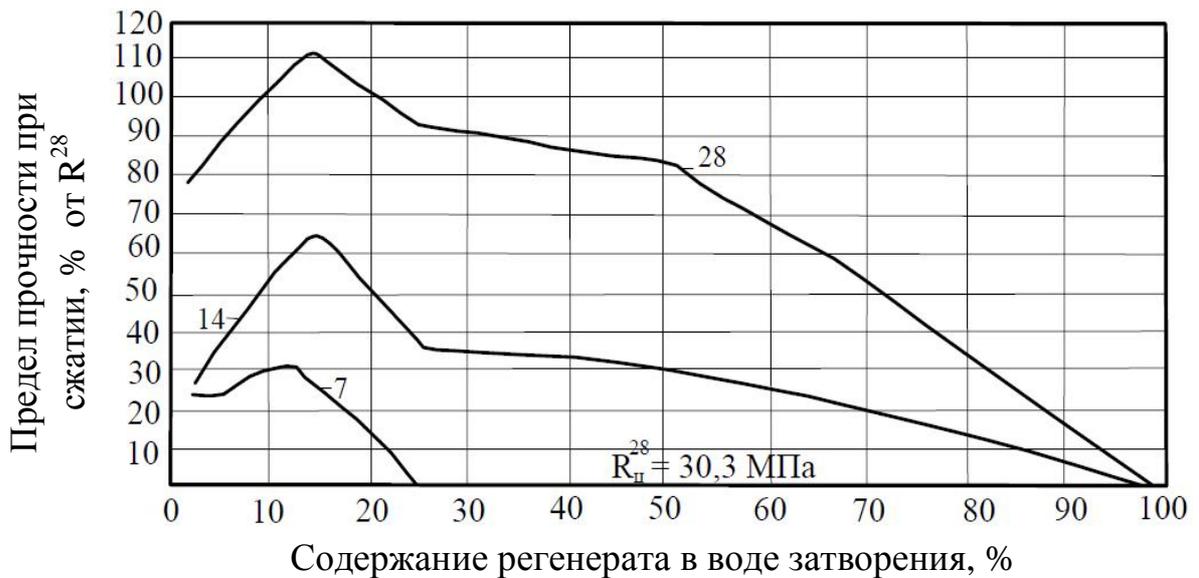


Рис. 68. Влияние содержания регенерата № 3 в воде затворения на пределы прочности при сжатии; цифры на кривых – возраст испытания образцов, сут.

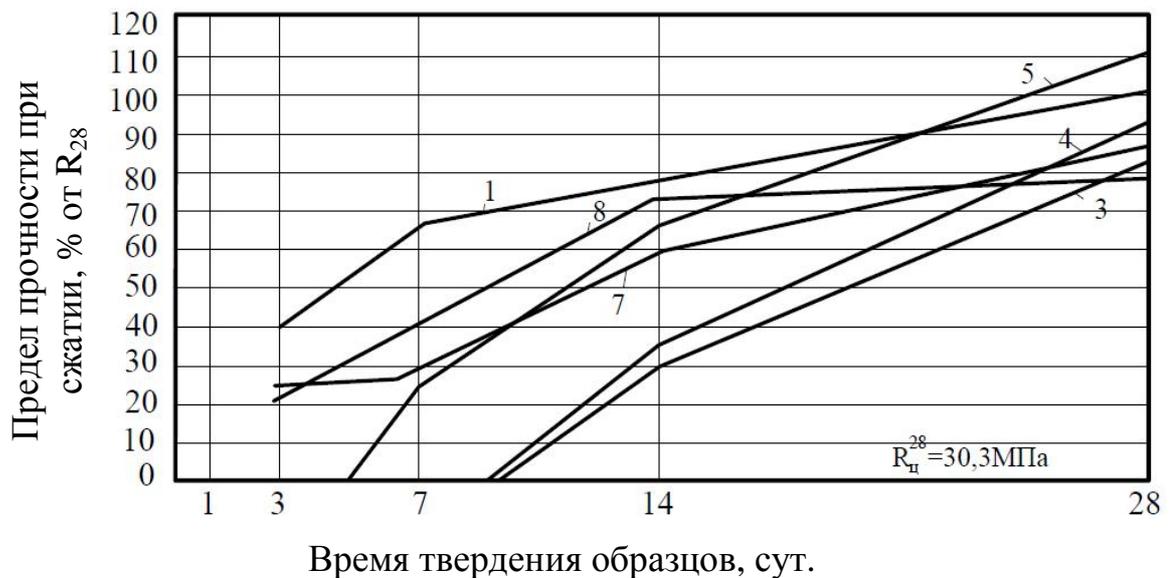


Рис. 69. Кинетика твердения цементного теста во времени в зависимости от содержания регенерата № 3 в воде затворения; цифры на кривых – соотношение регенерат : вода: 1 – цемент, затворенный водой; 2 – то же, 1 : 0; 3 – то же, 1 : 1; 4 – то же, 1 : 3; 5 – то же, 1 : 6; 6 – то же, 1 : 10; 7 – то же, 1 : 20; 8 – то же, 1 : 50

При затворении цемента осадком после коагуляции регенерата раствором $AlCl_3$ (регенерат № 4) прочность цементного камня приближается к марочной прочности цемента, затворенного водой, только при разбавлении водой в соотношении 1 : 10. В остальных случаях марочная прочность цементного камня несколько ниже (рис. 70 и 71).

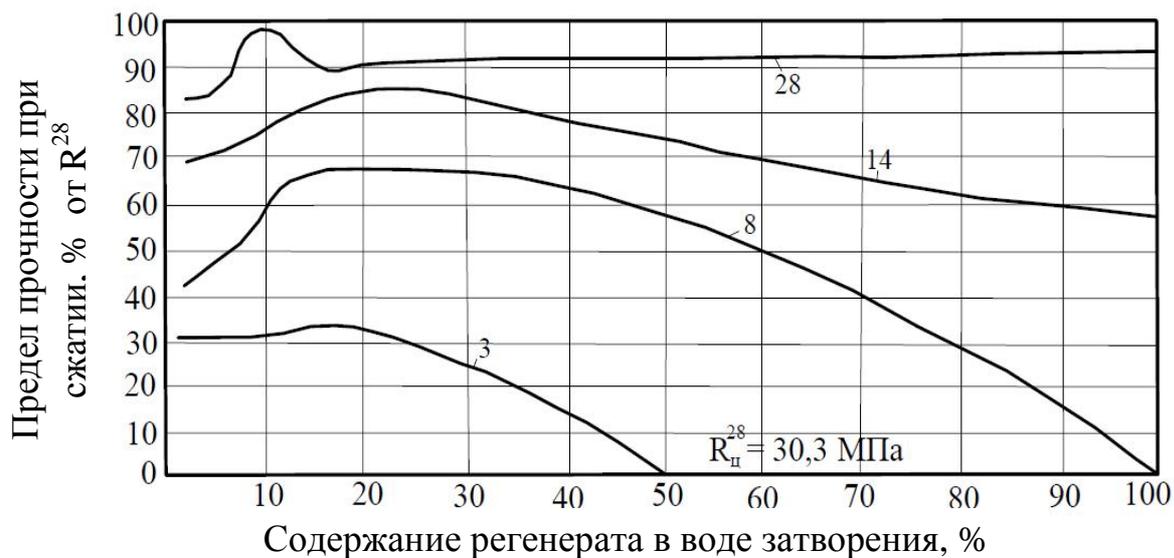


Рис. 70. Влияние содержания регенерата № 4 в воде затворения на пределы прочности при сжатии; цифры на кривых – возраст испытания образцов, сут.



Рис. 71. Кинетика твердения цементного теста во времени в зависимости от содержания регенерата № 4 в воде затворения; цифры на кривых – соотношение регенерат : вода: 1 – цемент, затворенный водой; 2 – то же, 1 : 0; 3 – то же, 1 : 1; 4 – то же, 1 : 3; 5 – то же, 1 : 6; 6 – то же, 1 : 10; 7 – то же, 1 : 20; 8 – то же, 1 : 50

При использовании в качестве затворителя цемента осадка после коагуляции регенерата раствором FeCl_3 (регенерат № 5) повышение марочной прочности цементного камня на 10% достигается при разбавлении осадка водой в соотношении 1 : 1, а при разбавлении в соотношениях 1 : 6-1 : 10 удается до-

регенераты № 2 и № 4 можно применять в производстве цементобетонных смесей только в качестве добавки, замедляющей сроки схватывания цемента;

регенераты № 1, № 3 и № 5 можно применять в производстве цементобетонных смесей не только в качестве добавок, замедляющих сроки схватывания цемента, но и добавок, повышающих марочную прочность цемента.

Повышение марочной прочности цемента при использовании регенератов и остаточных продуктов после очистки регенератов является положительным фактором, который позволит сократить расход цемента при изготовлении цементно-минеральных и бетонных смесей. Основное влияние на повышение марочной прочности цемента оказывает содержание в регенератах NaCl, кислотность среды и цветность.

4.3. Влияние модельных составов на нормальную плотность, сроки схватывания и кинетику твердения цемента

Нормальную плотность, сроки схватывания и прочность модельных оптимальных составов регенерационных стоков определяли на цементе марки «500» Ново-Оскольского и марки «400» Подгоренского цементных заводов. Два разных вида цементов было принято для исследований с той целью, чтобы выявить оптимальное направление использования регенерационных стоков сахарорафинадных заводов для регулирования свойств цементов.

Проведенные поисковые исследования производственных регенерационных стоков позволили выявить концентрации, при которых происходит увеличение марочной прочности цемента. В результате этих исследований выявлено, что кислотность (рН) среды в производственных стоках должна находиться в пределах 8,5-11,5; цветность (Д) при разбавлении водой (в соотношении 1:3-1:50 для повышения марочной прочности не должна превышать 4,2, а концентрация NaCl должна находиться в пределах 0,5-1,5%.

Поэтому в наших исследованиях использовали модельные регенерационные стоки с широкими пределами варьирования: рН среды изменяли в пределах 8,5-11,5; цветность (Д) – 0,845-4,2; концентрацию NaCl – 0,5-1,5% [102, 126].

Для выявления влияния кислотности среды (рН), цветности (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента применили метод математического планирования экстремальных экспериментов [140, 155, 170]. Матрица и условия планирования приведены в таблицах 15 и 16. Модельные составы получали из производственных путем разбавления водой и смешивания регенератов.

Таблица 15. Трехуровневый план проведения экспериментов второго порядка при числе факторов $k = 3$ ($N = N_1 + N_\alpha + n_0$)

№ опыта	Матрица планирования (χ_i)			Взаимодействие ($\chi_i \cdot \chi_j$)			Квадраты переменных (χ_i^2)		
	χ_1	χ_2	χ_3	$\chi_1 \chi_2$	$\chi_1 \chi_3$	$\chi_2 \chi_3$	χ_1^2	χ_2^2	χ_3^2
N ₁	1	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	-	+	+	-	-	+	+	+
	3	+	-	+	-	+	-	+	+
	4	-	-	+	+	-	-	+	+
	5	+	+	-	+	-	-	+	+
	6	-	+	-	-	+	-	+	+
	7	+	-	-	-	-	+	+	+
	8	-	-	-	+	+	+	+	+
N _α	9	+	0	0	0	0	+	0	0
	10	-	0	0	0	0	+	0	0
	11	0	+	0	0	0	0	+	0
	12	0	-	0	0	0	0	+	0
	13	0	0	+	0	0	0	0	+
	14	0	0	-	0	0	0	0	+
N	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	0	0	0	0	0	0	0	0

Переход от физических переменных к кодированным осуществляли по формулам

$$x_1 = (X_1 - 10) / 1,5; \quad x_2 = (X_2 - 2,535) / 1,69; \quad x_3 = (X_3 - 1,0) / 0,5,$$

где x_1, x_2, x_3 – кодированные значения переменных,
 X_1, X_2, X_3 – физические значения переменных.

Таблица 16. Условия планирования эксперимента по изучению влияния кислотности среды (рН), цветности (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента

Факторы Условия	Физическое значение переменных			Кодированное значение переменных		
	X_1 – кислотность среды (рН)	X_2 – цветность (Д)	X_3 – концентрация NaCl	x_1	x_2	x_3
Верхний уровень X_i^a	11,5	4,2	1,5	+1	+1	+1
Нижний уровень X_i^h	8,5	0,845	0,5	-1	-1	-1
Основной уровень X_i^0	10	2,535	1,0	0	0	0
Шаг варьирования I_i	1,5	1,69	0,5	-	-	-

После реализации экспериментов проводили проверку равнозначности опытов в каждой точке по t-критерию Стьюдента, а у рассчитанной математической модели проводили проверку значимости коэффициентов по t-критерию Стьюдента, а саму модель – на адекватность по F-критерию Фишера.

Все приводимые математические модели адекватны по F-критерию Фишера.

Влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста выражаются зависимостями 1 и 2:

для цемента Подгоренского цементного завода:

$$HГ^H = 26,98 - 0,21 x_1 - 0,9 x_2 - 0,33 x_3 + 0,3 x_1 x_2 - 0,1 x_1 x_3 + 0,4 x_2 x_3 + 1,2 x_1^2 + 0,47 x_2^2 - 0,28 x_3^2; \quad (1)$$

для цемента Новооскольского цементного завода:

$$HГ^H = 22,39 + 0,44 x_1 - 0,54 x_2 - 0,08 x_1 x_2 - 0,28 x_2 x_3 - 0,1 x_1^2 - 0,5 x_2^2 + 0,22 x_3^2. \quad (2)$$

Анализ полученных математических моделей и построенных на их основе графиков (рис. 74-76) позволяет установить закономерности влияния кислотности среды (рН), цветности рас-

твора (Д) и концентрации NaCl на нормальную плотность цементного теста.

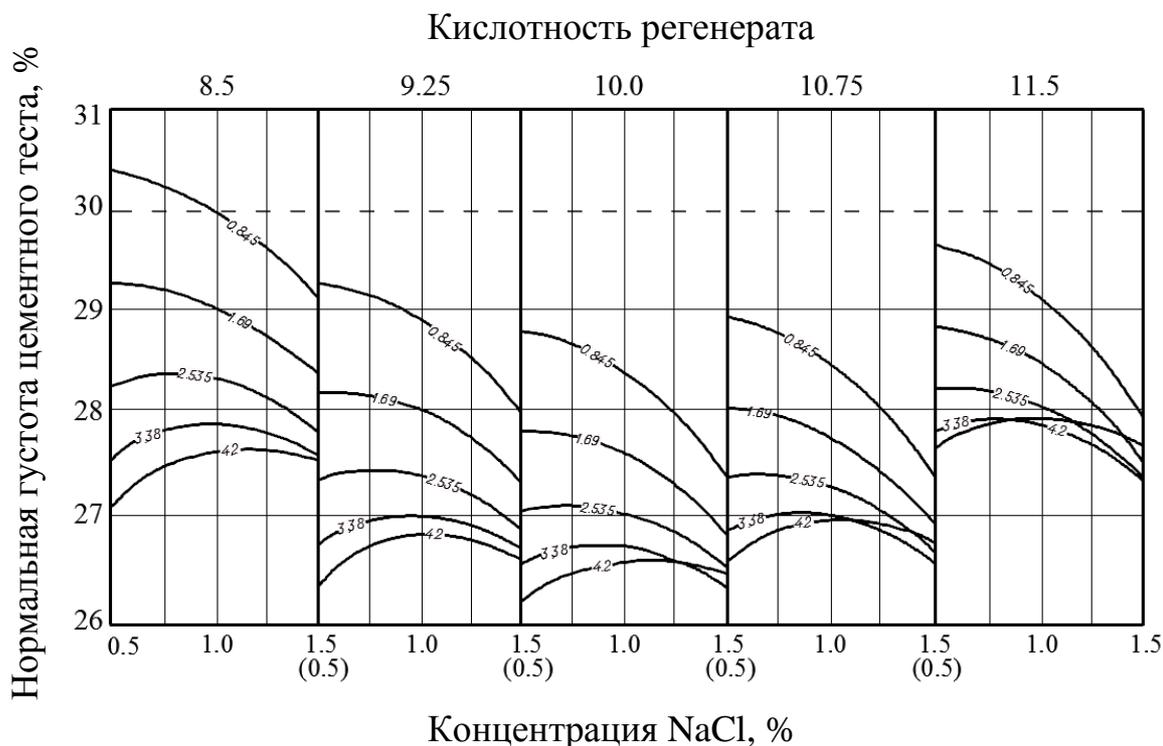


Рис. 74. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную плотность цементного теста цемента Подгоренского цементного завода; цифры на кривых – цветность регенерата; пунктирная линия – нормальная плотность цементного теста, затворенного водой

Для шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода (модель 1 и рис. 74-76) наибольшее влияние на нормальную плотность цементного теста оказывает цветность регенерата. С увеличением цветности нормальная плотность существенно уменьшается (на это указывает величина и знак при линейном x_2), особенно при концентрации NaCl 0,5-1,0% и кислотности 8,5-10,75, и несколько возрастает при концентрации NaCl 1,5%, кислотности 10,75-11,5.

Вторым по значимости на нормальную плотность оказывает влияние концентрация NaCl; с увеличением концентрации NaCl нормальная плотность цементного теста уменьшается (на это указывает величина и знак при линейном x_3) при цветности регенерата 0,845-2,538 и несколько возрастает при цветности 2,538-4,2 при концентрации NaCl 1,5%.

Третьим по значимости на нормальную плотность оказывает влияние кислотность среды: с увеличением рН среды до 10 нормальная плотность цементного теста уменьшается, а затем возрастает. Коэффициенты при парных x_1 x_2 и x_2 x_3 взаимодействиях указывают на то, что совместное воздействие кислотности и цветности, цветности и концентрации NaCl увеличивает нормальную плотность; коэффициент при парном взаимодействии x_1 x_3 указывает на то, что при совместном воздействии кислотности среды и концентрации NaCl происходит уменьшение нормальной плотности при увеличении этих параметров.

Для портландцемента Новооскольского цементного завода (модель 2 и рис. 77-79):

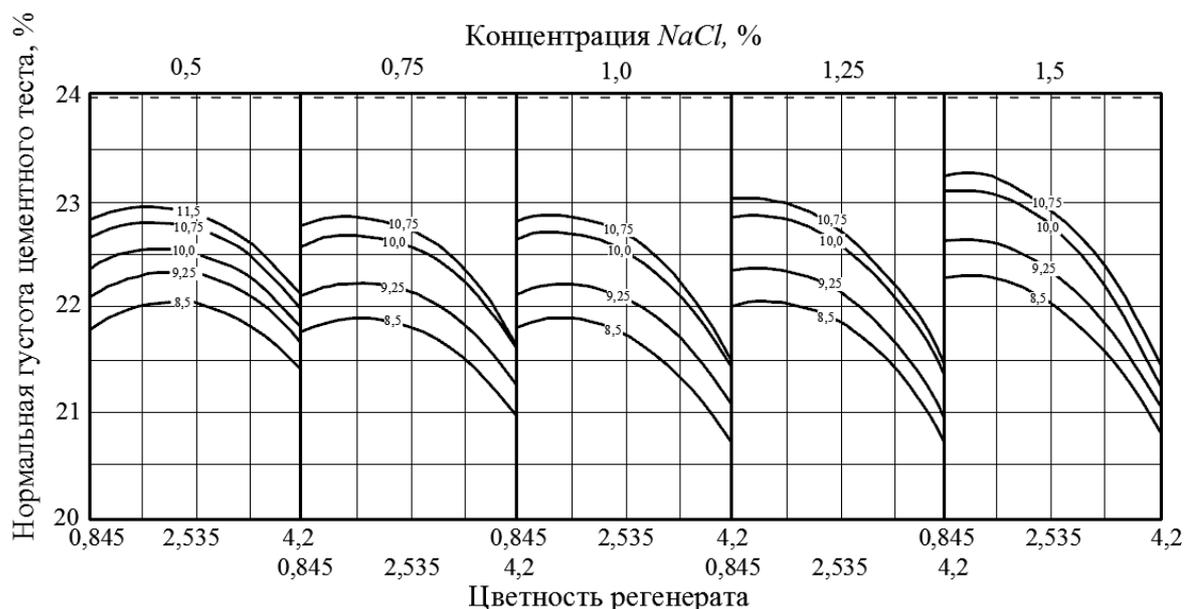


Рис. 77. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную плотность цементного теста Новооскольского цементного завода; цифры на кривых – кислотность регенерата; пунктирная линия – нормальная плотность цементного теста, затворенного водой

наибольшее влияние на нормальную плотность цементного теста оказывает цветность регенерата. С увеличением цветности в интервале 2,538-4,2 нормальная плотность существенно уменьшается (на это указывает величина и знак при линейном x_2), особенно при концентрации NaCl 0,5-1,0% и кислотности 8,5-10,75, и несколько возрастает при концентрации NaCl 1,5%, кислотности 10,75-11,5 и цветности 0,845-2,538;

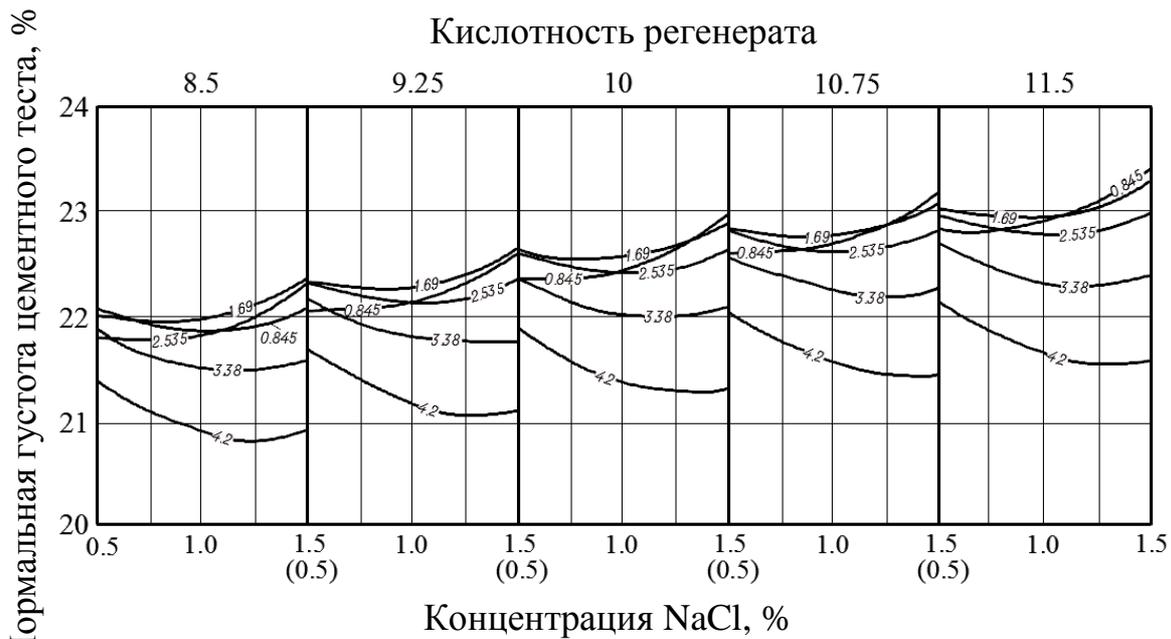


Рис. 78. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную плотность цементного теста Новооскольского цементного завода; цифры на кривых – цветность регенерата

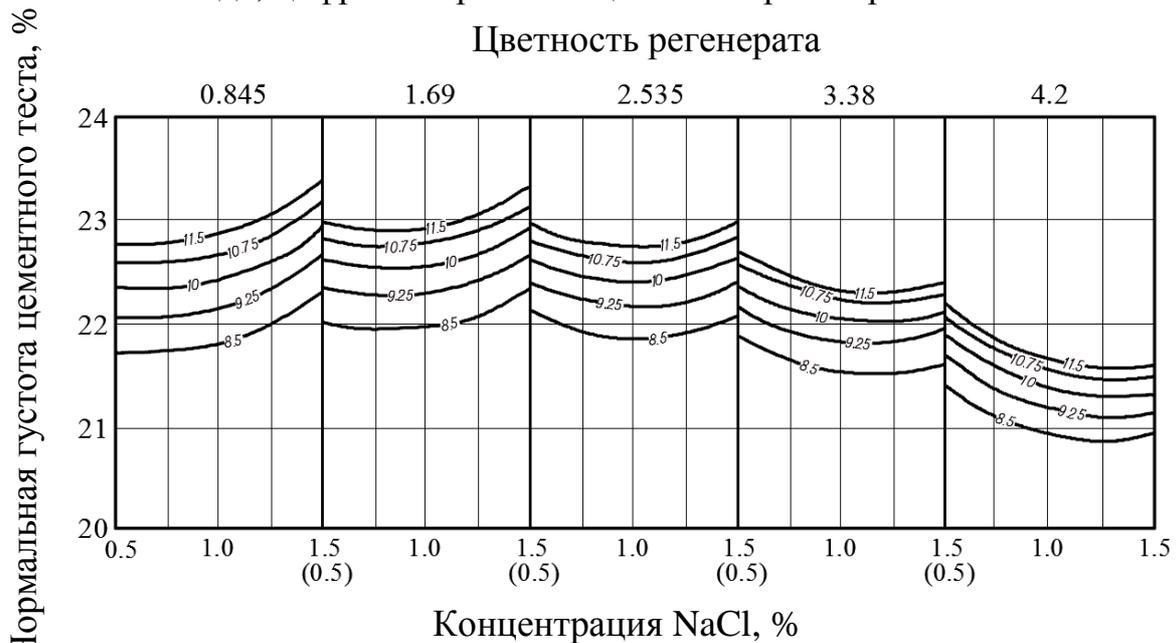


Рис. 79. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную плотность цементного теста Новооскольского цементного завода; цифры на кривых – кислотность регенерата

с увеличением кислотности среды (рН) нормальная плотность цементного теста возрастает;

при цветности 0,845-2,538 увеличение концентрации NaCl несколько повышает величину нормальной плотности, при большей цветности – уменьшает величину нормальной плотности;

увеличение концентрации NaCl до 1,0% незначительно уменьшает нормальную густоту при всех значениях кислотности и цветности, а свыше 1% – незначительно повышает.

Различное влияние цветности, рН среды и концентрации на нормальную густоту цементного теста объясняется различием минералогического состава цементов. При любых вариациях состава регенерационных стоков нормальная густота цементного теста меньше, чем при затворении водой. Следовательно, регенерационные стоки можно использовать в качестве поверхностно-активной пластифицирующей добавки в цементобетонные смеси, что позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, так как пластифицирующие добавки дорого стоят. Ответственны за пластифицирующий эффект органические красящие вещества, содержащиеся в регенерационных стоках [151].

Водопотребность бетонных смесей можно уменьшить на 11 % – на цементе Подгоренского цементного завода и на 14 % – на цементе Новооскольского цементного завода, что существенно повысит прочность и морозостойкость бетона [193].

Сроки схватывания цементного теста являются одним из показателей, характеризующих технологичность приготовления цементобетонных смесей. Наличие в составе регенератов органических красящих веществ, электролита NaCl и изменение кислотности среды должно оказывать определенное влияние на сроки схватывания цемента. Эти параметры определяли на цементном тесте нормальной густоты и при В/Ц = 0,33.

Для шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста нормальной густоты выражаются следующими математическими моделями 3, 4 (рис. 80 и 81):

$$H_{\text{схв.}}^{\text{п}} = 8,89 - x_1 + 2,52 x_2 - 1,1 x_3 + 0,25 x_1 x_2 - 0,25 x_1 x_3 - 0,5 x_2 x_3 + 1,19 x_1^2 - 0,31 x_2^2 - 0,31 x_3^2; \quad (3)$$

$$K_{\text{схв.}}^{\text{п}} = 20,82 - 1,9 x_1 + 5,1 x_2 - 2,4 x_3 - 0,13 x_1 x_2 + 0,13 x_1 x_3 - 1,38 x_2 x_3 + 0,33 x_1^2 - 1,67 x_2^2 - 0,17 x_3^2. \quad (4)$$

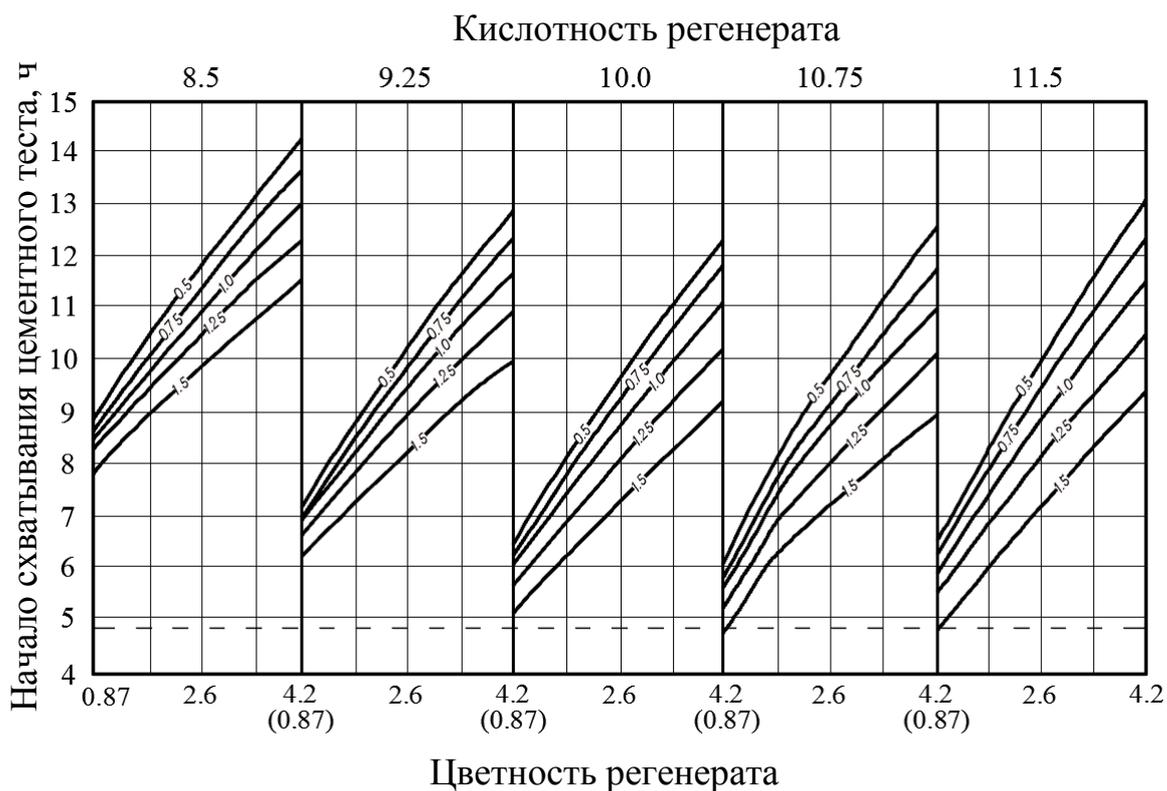


Рис. 80. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на начало схватывания цементного теста Подгоренского цементного завода марки 400 при нормальной густоте; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – начало схватывания цементного теста, затворенного водой

Анализ уравнений и построенных по ним графиков позволил установить следующее:

наибольшее влияние на начало и конец схватывания оказывает цветность регенерата (на это указывает величина и знак при линейном x_2). С увеличением цветности сроки схватывания возрастают.

Вторым по значимости на сроки схватывания оказывает влияние концентрация NaCl (на это указывает величина и знак при линейном x_3). С увеличением концентрации NaCl сроки схватывания уменьшаются.

С увеличением кислотности среды сроки схватывания также сокращаются. Исключение составляет начало схватывания при pH 11,5 (они несколько увеличиваются по сравнению с началом схватывания при pH 9,25-10,75).

Кислотность регенерата

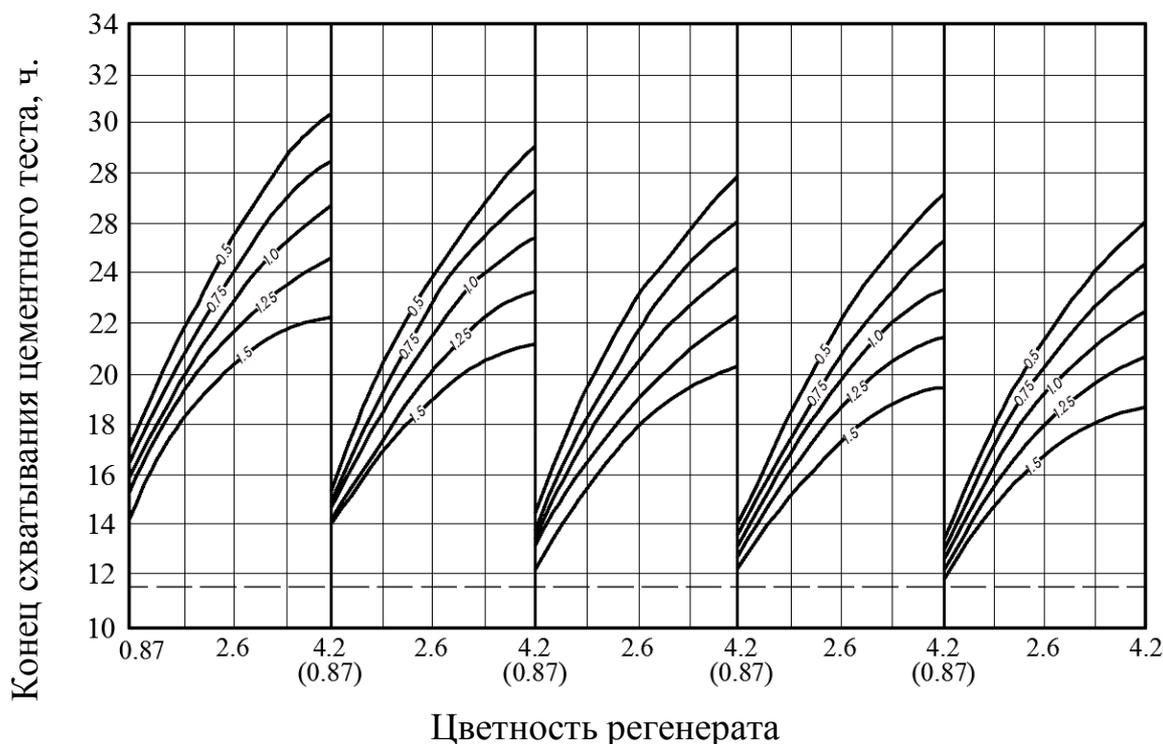


Рис. 81. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на конец схватывания цементного теста Подгоренского цементного завода марки 400 при нормальной густоте; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – конец схватывания цементного теста, затворенного водой

При всех вариациях сроки схватывания возрастают по сравнению со сроками схватывания цемента, затворенного водой, то есть добавки являются замедлителями сроков схватывания для цемента Подгоренского цементного завода при нормальной густоте цементного теста.

Для шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода влияние кислотности среды (pH), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста при В/Ц = 0,33 выражаются следующими математическими моделями 5 и 6 (рис. 82 и 83):

$$H_{\text{схв.}}^{\text{п}} = 8,96 - 1,21 x_1 + 2,4 x_2 - 0,74 x_3 - 0,04 x_1 x_2 + 0,04 x_1 x_3 + 0,08 x_2 x_3 + 0,08 x_1^2 + 1,33 x_2^2 + 0,23 x_3^2; \quad (5)$$

$$K_{\text{схв.}}^{\text{п}} = 34,20 - 0,5 x_1 + 20,4 x_2 + 17,2 x_3 - 0,3 x_1 x_2 - 0,3 x_1 x_3 + 18,5 x_2 x_3 - 10,4 x_1^2 + 13,1 x_2^2 + 1,1 x_3^2. \quad (6)$$

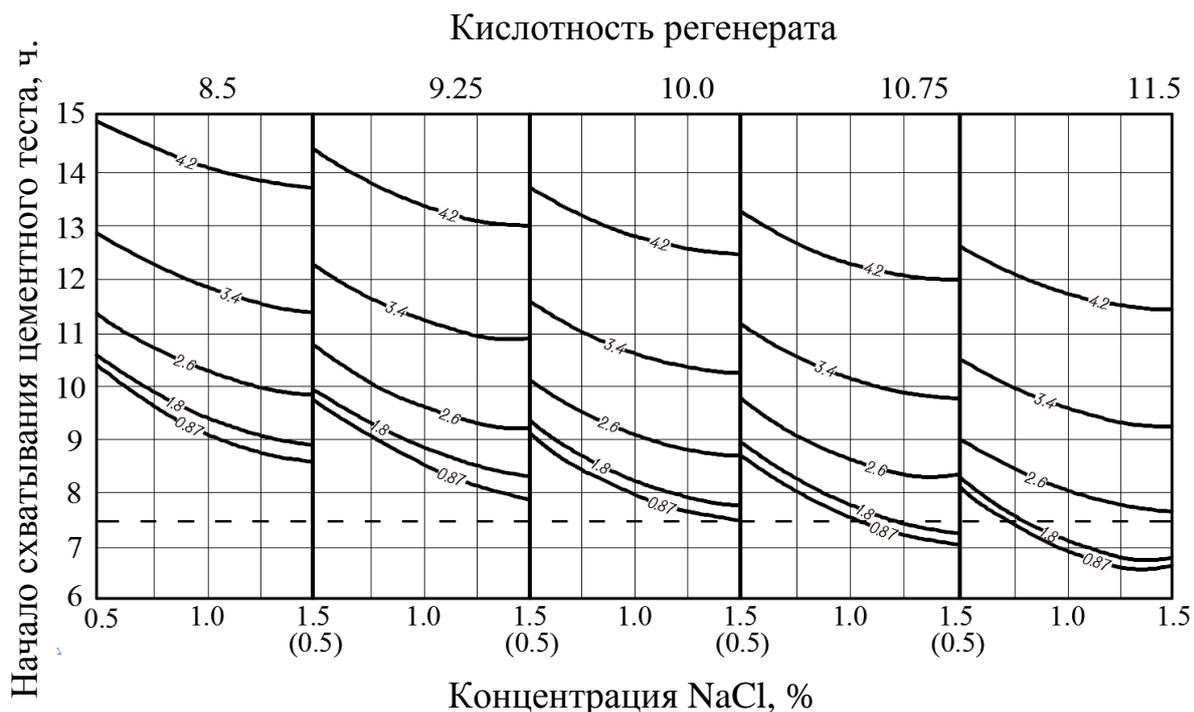


Рис. 82. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на начало схватывания цементного теста Подгоренского цементного завода марки 400 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – цветность регенерата; пунктирная линия – начало схватывания цементного теста, затворенного водой

Как видно из разработанных моделей 5, 6 и построенных графиков (рис. 82 и 83), наибольшее влияние на сроки схватывания оказывает цветность регенератов. С увеличением цветности сроки схватывания существенно возрастают, на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_2 .

Вторым по значимости влияния является концентрация NaCl. При увеличении концентрации NaCl начало схватывания сокращается, а конец схватывания увеличивается, на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_3 .

С увеличением кислотности pH среды начало схватывания уменьшается, конец схватывания возрастает с увеличением pH до 10, а затем несколько снижается; при концентрации NaCl 0,5-0,75% при любой кислотности и цветности наблюдается минимальное значение конца схватывания.

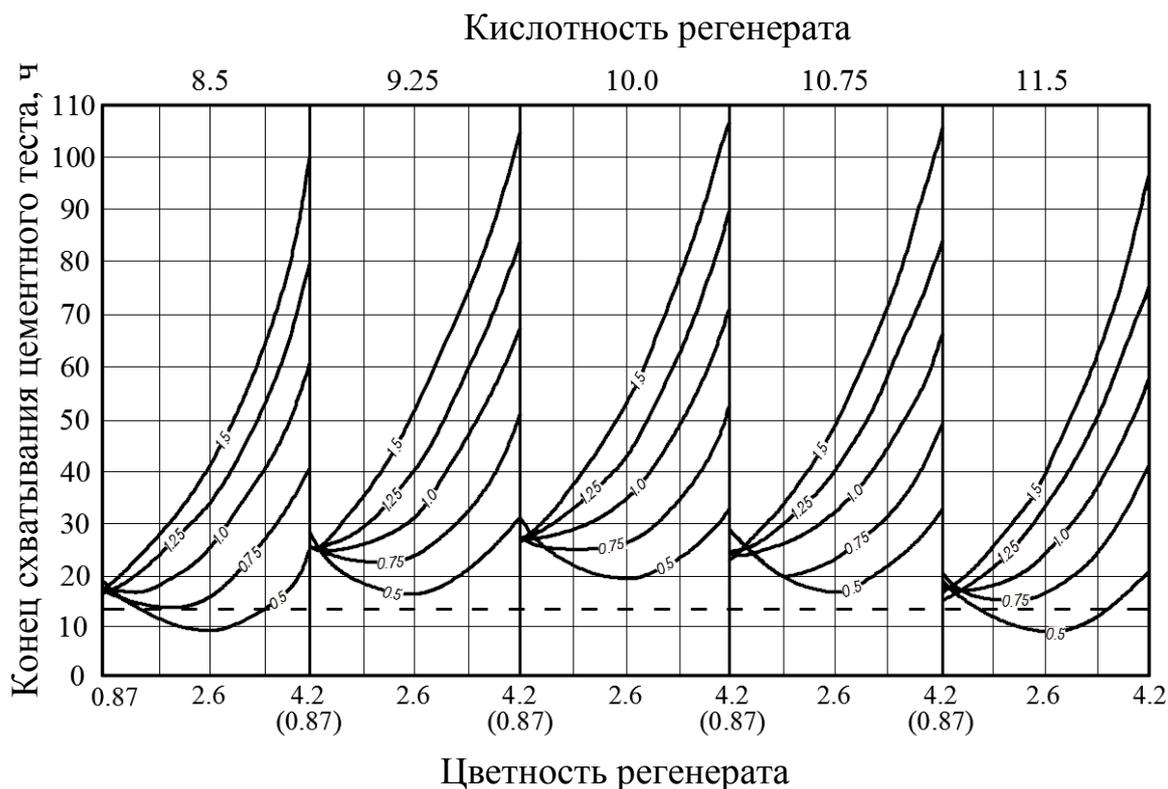


Рис. 83. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на конец схватывания цементного теста Подгоренского цементного завода марки 400 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – конец схватывания цементного теста, затворенного водой

При всех вариациях сроки схватывания возрастают по сравнению со сроками схватывания цемента, затворенного водой, то есть добавки являются замедлителями сроков схватывания для цемента Подгоренского цементного завода и при В/Ц = 0,33. Только при кислотности 11,5, концентрации 0,75-15% и цветности 0,845-1,69 сроки схватывания меньше, чем у цемента, затворенного водой.

Для портландцемента Новооскольского цементного завода влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста нормальной густоты выражаются следующими математическими моделями 7, 8 (рис. 84 и 85):

$$N_{\text{схв.}}^H = 7,88 - 0,5 x_1 + 2,45 x_2 - 0,19 x_1 x_2 + 0,19 x_1 x_3 - 0,31 x_2 x_3 - 0,08 x_1^2 - 1,38 x_2^2 + 0,22 x_3^2 ; \quad (7)$$

$$K_{\text{схв.}}^H = 12,01 - 0,9 x_1 + 2 x_2 - 1,7 x_3 - 0,25 x_1 x_2 - 0,25 x_1 x_3 + 0,88 x_2 x_3 - 0,5 x_1^2 - 1,5 x_2^2 . \quad (8)$$

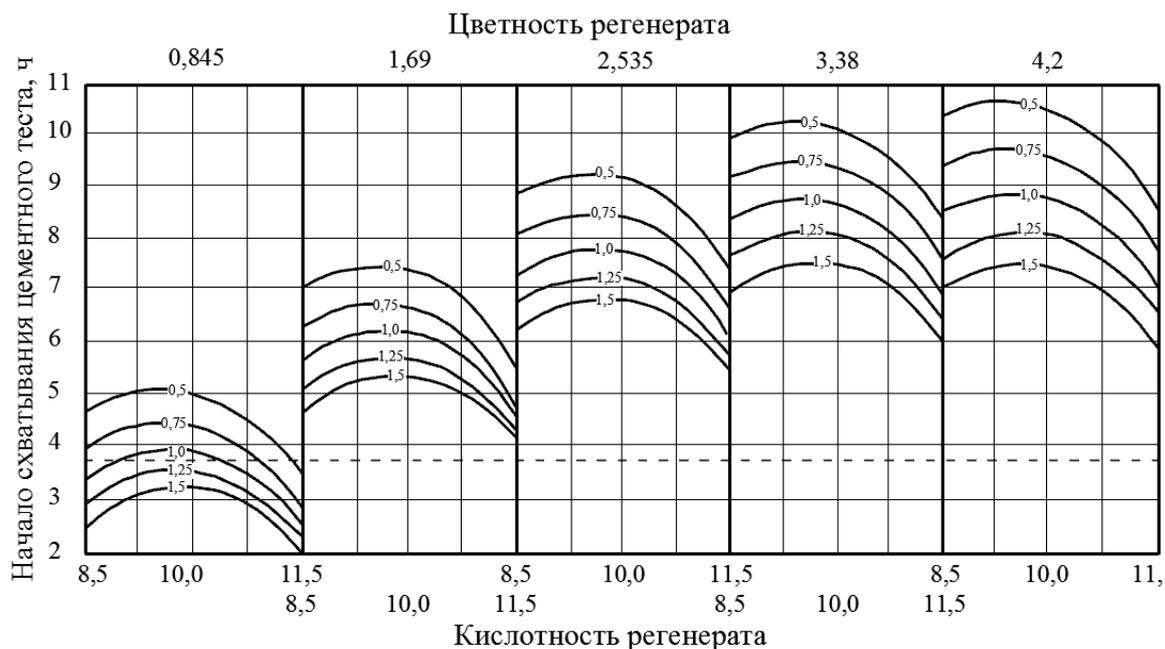


Рис. 84. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на начало схватывания цементного теста нормальной густоты Новооскольского цементного завода; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – начало схватывания цементного теста, затворенного водой

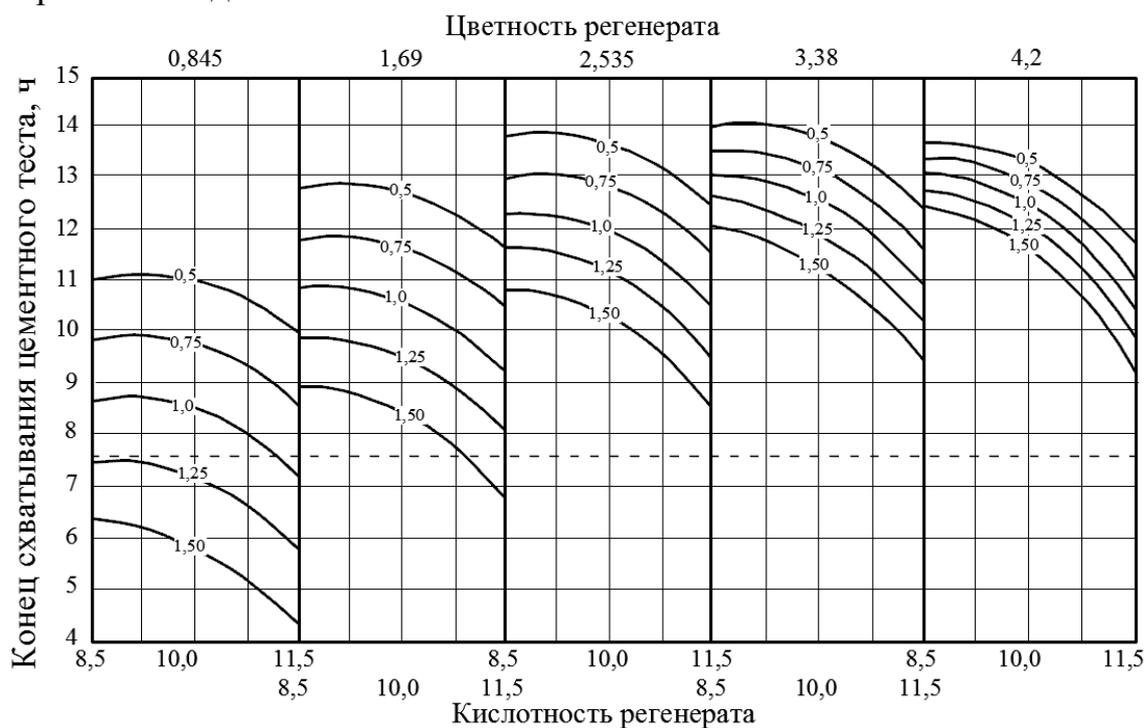


Рис. 85. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на конец схватывания цементного теста нормальной густоты Новооскольского цементного завода; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – конец схватывания цементного теста, затворенного водой

Анализ полученных математических моделей и построенных на их основе графиков позволяет установить влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста:

наибольшее влияние на начало и конец схватывания оказывает цветность регенерационных стоков, на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_2 ; с усилением цветности время начала схватывания цемента увеличивается, а время конца схватывания – возрастает до цветности 3,38, после чего несколько уменьшается;

с увеличением концентрации NaCl сроки схватывания снижаются при всех цветностях стоков, причем с увеличением цветности влияние концентрации на начало схватывания усиливается, а на конец схватывания – уменьшается;

с увеличением кислотности среды наблюдается экстремум начала схватывания (в интервале 9,25-10,5) и конца схватывания (в интервале 9,25-10,5);

при концентрации NaCl в интервале 1,25-1,5% и цветности регенерата 0,845 регенерационные стоки являются ускорителями сроков схватывания, в остальных случаях – замедлителями.

Для портландцемента Новооскольского цементного завода влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста при В/Ц = 0,33 выражаются следующими математическими моделями 9 и 10:

$$H_{\text{схв.}}^H = 14,35 - 1,3 x_1 + 6,1 x_2 - 0,8 x_3 - 0,5 x_1 x_2 - 0,25 x_1 x_3 + 0,25 x_2 x_3 + 0,9 x_1^2 - 1,1 x_2^2 - 0,6 x_3^2; \quad (9)$$

$$K_{\text{схв.}}^H = 33,93 - 1,5 x_1 + 8,1 x_2 - 5 x_3 - 0,25 x_1 x_2 - 2,25 x_2 x_3 - 8,87 x_1^2 - 3,67 x_2^2 + 2,63 x_3^2. \quad (10)$$

Анализ разработанных математических моделей 9, 10 и построенных по ним графиков (рис. 86 и 87) позволяет выявить следующие закономерности:

с увеличением цветности сроки схватывания цементного теста возрастают;

вторым по значимости фактором на начало схватывания является кислотность среды, а на конец схватывания – концентрация NaCl;

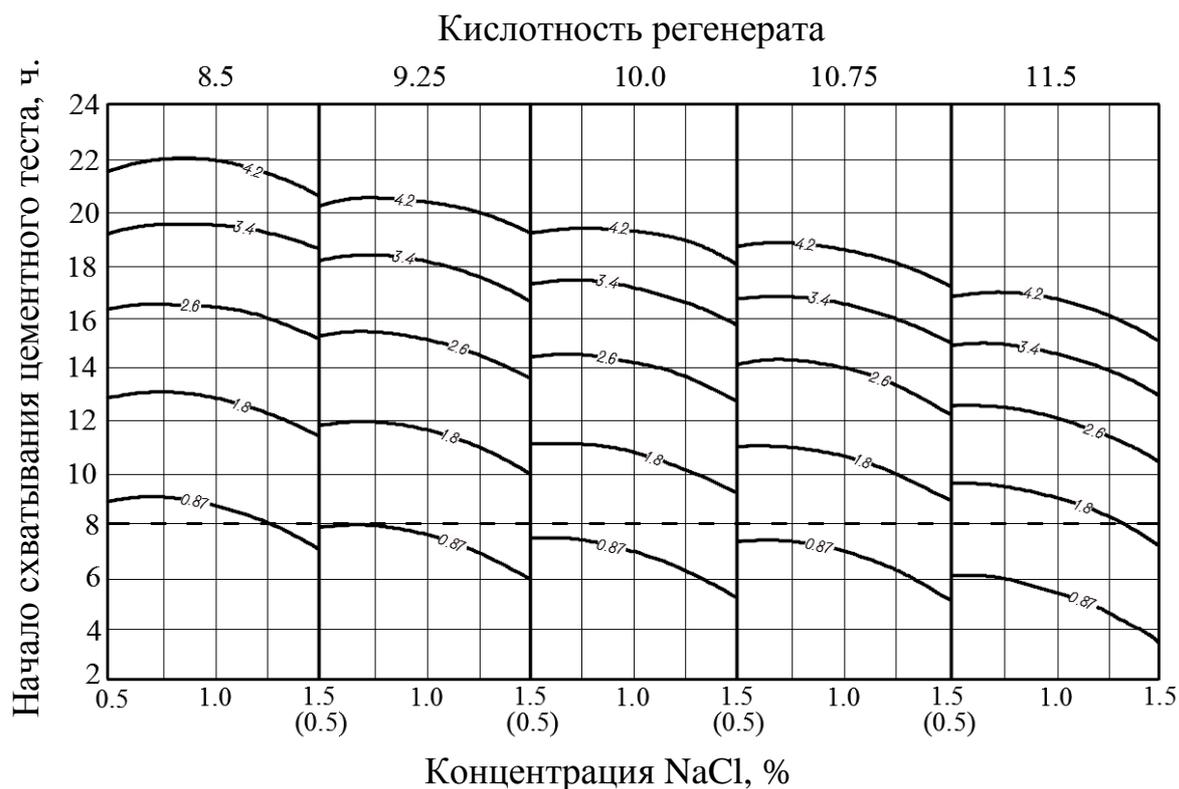


Рис. 86. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на начало схватывания цементного теста Новооскольского цементного завода марки 500 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – цветность среды; пунктирная линия – начало схватывания цементного теста, затворенного водой

третьим по значимости фактором на начало схватывания является концентрация NaCl, а на конец – кислотность среды pH.

При цветности 0,845 и кислотности 9,25-11,5 регенерационные стоки ускоряют начало схватывания, а в остальных случаях являются замедлителями.

При концентрации NaCl 1,0-1,5, цветности 0,845 и кислотности 8,5 и 11,5 регенерационные стоки являются ускорителями конца схватывания.

Органические красящие вещества, содержащиеся в регенерационных стоках, адсорбируясь на поверхности цементных зерен, препятствуют проникновению к ним воды [102]. Этим и объясняется, что ускорение сроков схватывания наблюдается при минимальной цветности регенерационных стоков.

Таким образом, применяя различные виды цемента и регенерационные стоки различных составов, можно целенаправленно регулировать сроки схватывания цементов. Регулирова-

ние сроков схватывания цемента особенно важно при монолитном домостроении в сельской местности.

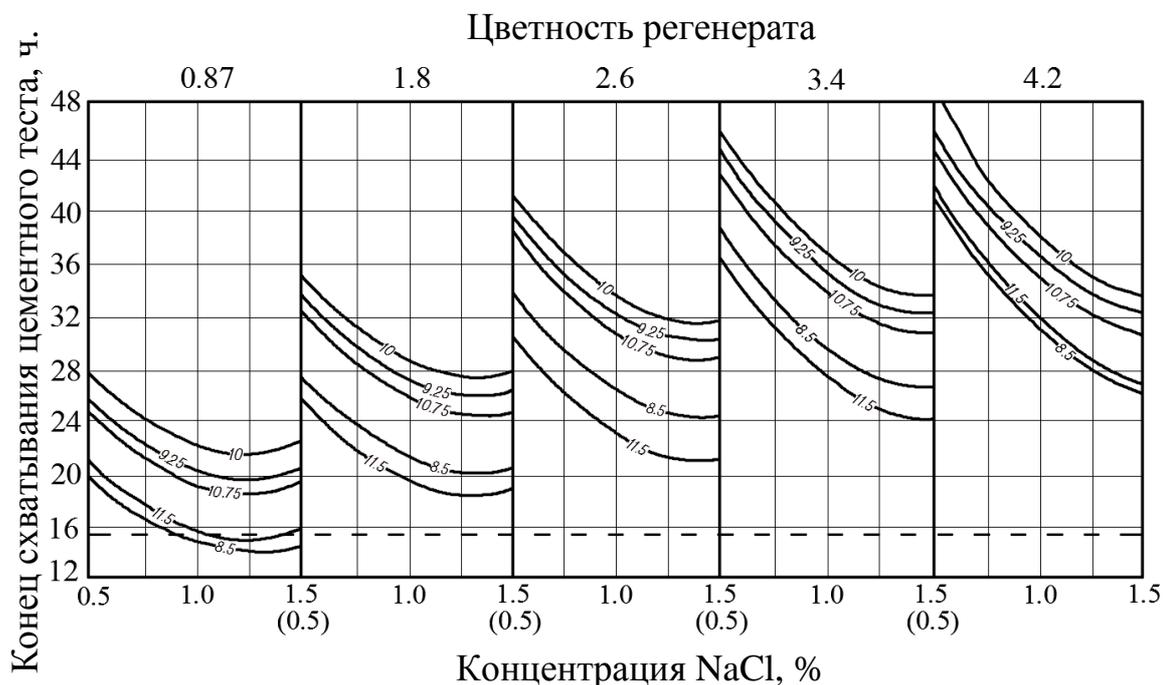


Рис. 87. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на конец схватывания цементного теста Новооскольского цементного завода марки 500 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – кислотность среды; пунктирная линия – конец схватывания цементного теста, затворенного водой

Нами также исследовалось влияние кислотности среды pH, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток (марочная прочность цемента). Для изготовления образцов использовали как цементное тесто нормальной густоты, так и при В/Ц = 0,33. С целью выявления оптимальных условий твердения хранение образцов проводили как в нормальных условиях (относительная влажность 95% при температуре 20 °С), так и в водных.

Проведенные эксперименты по изучению влияния кислотности среды (pH), цветности раствора (D) и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода при твердении в нормальных условиях и В/Ц = 0,33 выражается следующей математической моделью 11 (рис 88):

$$\% R_{\text{н}}(0,33) = 102,3 - 21,9 x_2 + 4,6 x_3 - 12,6 x_1^2 - 15,9 x_2^2 + 4,1 x_3^2. \quad (11)$$

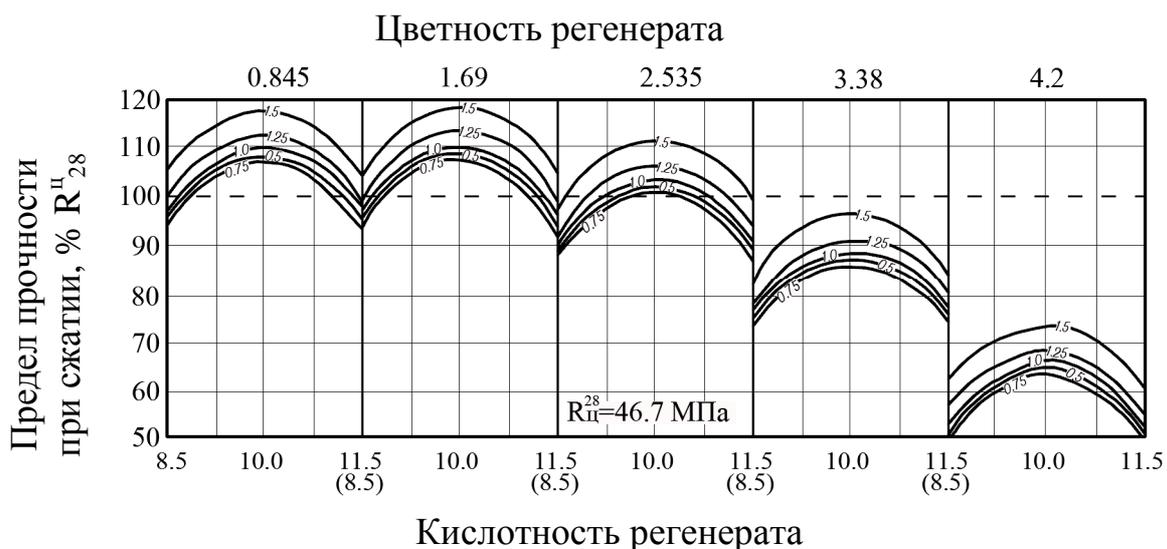


Рис. 88. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток нормального твердения цемента Подгоренского цементного завода марки 400 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – процент от прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Анализ разработанной математической модели и построенных по ней графиков позволил выявить следующие закономерности изменения пределов прочности при сжатии в возрасте твердения цементного камня 28 сут.:

наибольшее влияние на прочность оказывает цветность регенерационных стоков (на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_2); с увеличением цветности пределы прочности при сжатии существенно снижаются. Только при кислотности 9,25-10,75 пределы прочности превосходят прочность цемента, затворенного водой при цветности 0,845-2,535 от 0 до 18% (рис. 3.25);

с увеличением концентрации NaCl пределы прочности при сжатии возрастают;

при кислотности pH среды 10,0 наблюдается экстремум предела прочности при сжатии при любой цветности и концентрации NaCl.

При водоцементном отношении, которое равно нормальной густоте шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода, прочность цементного камня в зависимости от кислот-

ности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl описывается следующей математической моделью 12 (рис 89):

$$R_{\text{п}}^{\text{п}} = 44,97 - 6,45 x_2 + 5,55 x_3 - 2,7 x_1 x_2 - 2,7 x_1 x_3 - 1,7 x_2 x_3 + 2,84 x_1^2 - 1,36 x_2^2 + 2,94 x_3^2, \text{ МПа.} \quad (12)$$

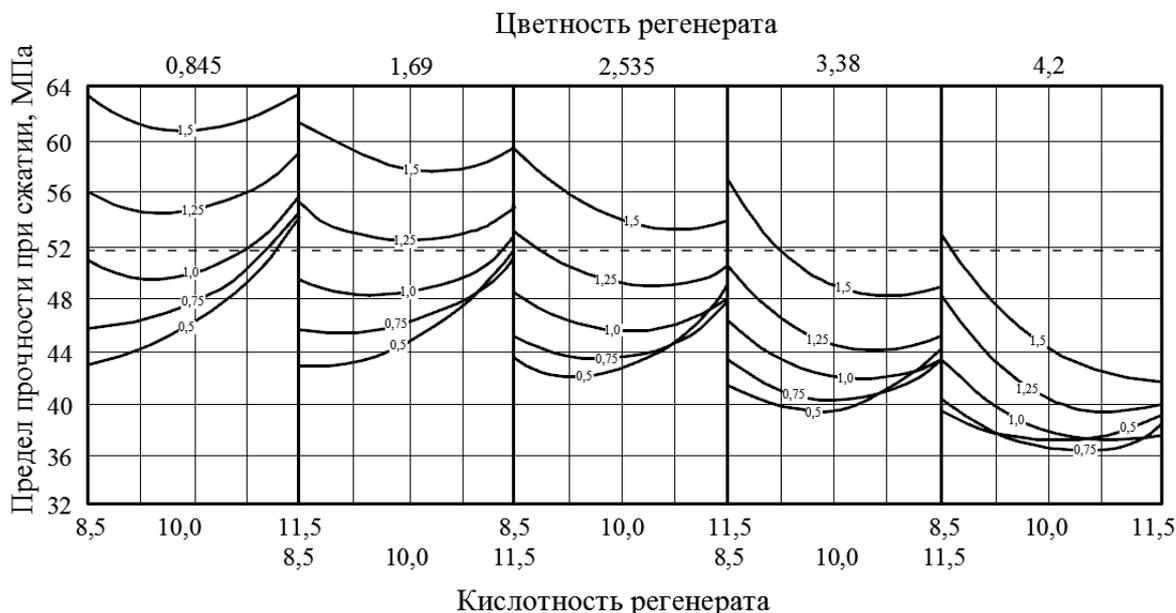


Рис. 89. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток нормального твердения шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода нормальной густоты; цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – предел прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Анализ разработанной математической модели и построенных по ней графиков позволил выявить следующие закономерности изменения пределов прочности при сжатии в возрасте 28 суток нормального твердения шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода нормальной густоты:

наибольшее влияние на предел прочности при сжатии оказывает цветность регенерационных стоков. С усилением цветности пределы прочности цемента уменьшаются;

с увеличением кислотности среды наблюдается экстремум предела прочности при сжатии, причем он смещается с увеличением цветности с изменением кислотности в меньшую сторону;

с увеличением концентрации NaCl пределы прочности при сжатии увеличиваются при всех цветностях стоков, причем с увеличением цветности влияние концентрации уменьшается;

при концентрации NaCl в интервале 1,25-1,5% и цветности регенерата 0,845-1,69 регенерационные стоки повышают марочную прочность цемента.

Как и при В/Ц = 0,33, так и при нормальной густоте пределы прочности при сжатии превышают марочную прочность цементного камня, затворенного водой, при цветности 0,845-2,536. Поэтому при использовании регенерационных стоков для изготовления бетонных смесей, твердеющих при нормальных условиях (относительная влажность 95% при температуре 20 °С), необходимо использовать регенерационные стоки такой цветности.

Добавки-электролиты (NaCl) способствуют интенсификации производства сборного и монолитного железобетона, так как ускоряют процесс твердения как при тепловой обработке, так и на морозе [150].

При твердении в воде теста с В/Ц= 0,33 из шлакопортландцемента Подгоренского цементного завода прочность цементного камня в зависимости от кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl описывается следующей математической моделью 13 (рис 90):

$$\% R = 101,04 - 2,26 x_1 - 20,58 x_2 + 2,16 x_3 - 1,01 x_1 x_2 + 3,03 x_1 x_3 + x_1 - 13,4 x_2^2 - 12,3 x_3^2. \quad (13)$$

Анализ разработанной математической модели (13) и построенных по ней графиков (рис. 90) позволяет установить влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии при хранении цементного камня в воде:

цветность регенерационных стоков отрицательно влияет на пределы прочности цементного камня; с увеличением цветности пределы прочности при сжатии интенсивно уменьшаются (на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_2);

кислотность рН среды практически не влияет на пределы прочности, они незначительно снижаются (на это указывают знаки и величина коэффициентов при x_1);

при концентрации NaCl 1-1,5% наблюдается максимальное значение предела прочности при сжатии при цветности регенерационных стоков 0,845-1,69. Пределы прочности при сжатии при этих соотношениях превышают пределы прочности при сжатии цемента, затворенного водой.

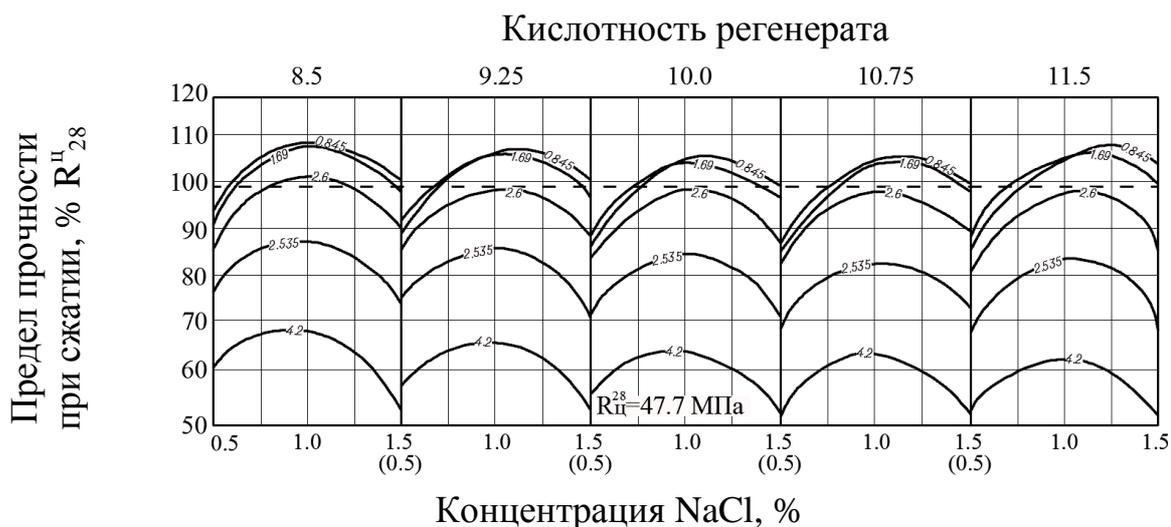


Рис. 90. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток цемента Подгоренского цементного завода марки 400 при В/Ц = 0,33 и водных условиях твердения; цифры на кривых – цветность регенерата; пунктирная линия – процент от прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Уменьшение интервала цветности и повышение концентрации для повышения марочной прочности цемента при хранении в водных условиях твердения по сравнению с хранением в нормальных условиях объясняется следующим:

органические красящие вещества, адсорбируясь на поверхности клинкерных минералов и продуктов новообразований, не вымываются в водную среду, а остаются в цементном тесте;

в то же время ионы Na и Cl при хранении в водных условиях переходят в водную среду и концентрация их в цементном тесте уменьшается;

уменьшение концентрации ионов Na и Cl приводит к преобладающему влиянию цветности регенерационных стоков на предел прочности при сжатии.

Результаты исследований по изучению влияния кислотности pH среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии цемента Новооскольского цементного завода при нормальной густоте цементного теста и при В/Ц = 0,33 представлены на рисунках 91-94.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 91, превышение марочной прочности цемента при В/Ц = 0,33 име-

ет место при цветности 0,845-1,69, концентрации NaCl 0,5-1,0% и кислотности рН среды 11,5. При остальных вариантах соотношений марочная прочность цементного камня ниже, чем затворенного водой.

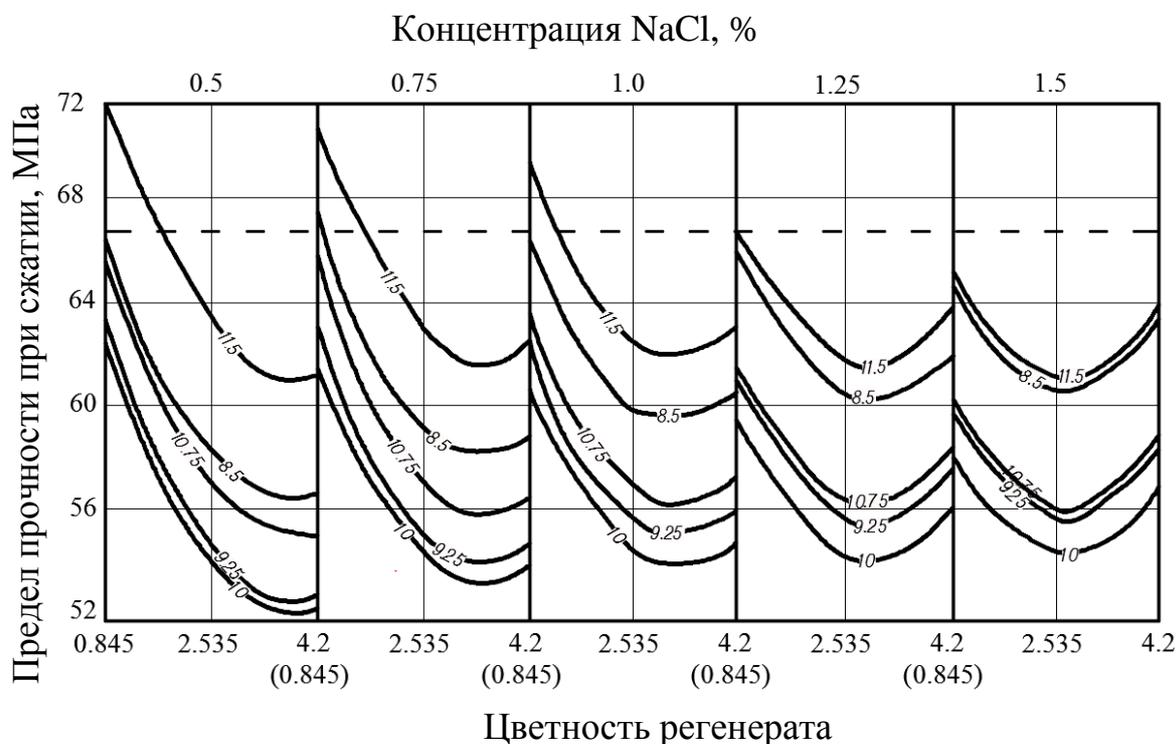


Рис. 91. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток нормального твердения цемента Новооскольского цементного завода марки 500 при В/Ц = 0,33; цифры на кривых – кислотность среды; пунктирная линия – предел прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Повышение марочной прочности наблюдается и при твердении цементного камня Новооскольского цементного завода в водных условиях при В/Ц = 0,33. В этом случае цветность регенерационных стоков равна 0,845-3,38, концентрация 0,70-1,25 и кислотность среды 8,5 и 11,5 (рис. 92).

При твердении в нормальных условиях цементного теста Новооскольского цементного завода при В/Ц = 0,33 повышение марочной прочности наблюдается только при кислотности регенерационных стоков 8,5, цветности 0,845-2,535, концентрации 0,75-1,25 (рис. 93).

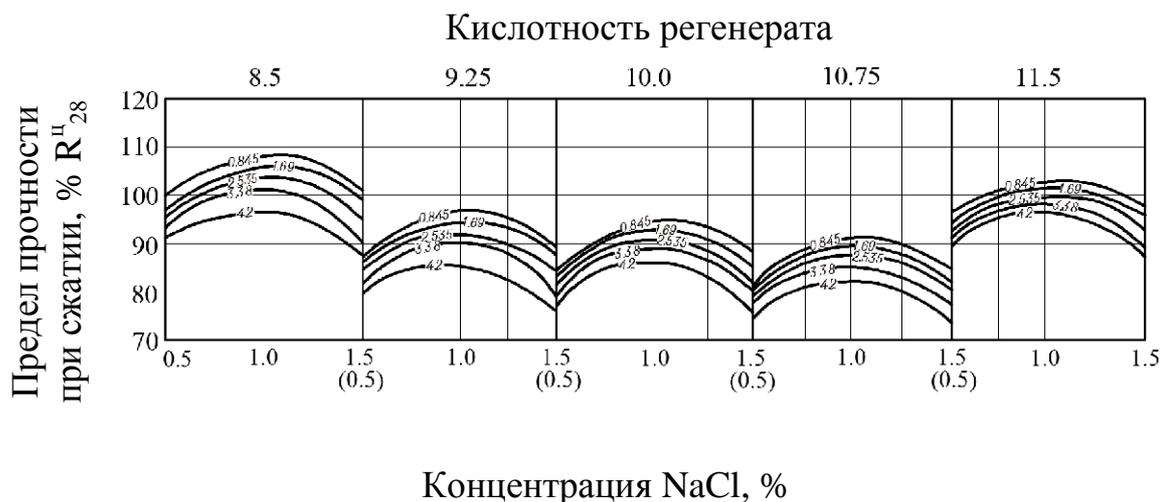


Рис. 92. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток цемента Новооскольского цементного завода марки 500 при В/Ц = 0,33 и водных условиях твердения; цифры на кривых – цветность регенерата

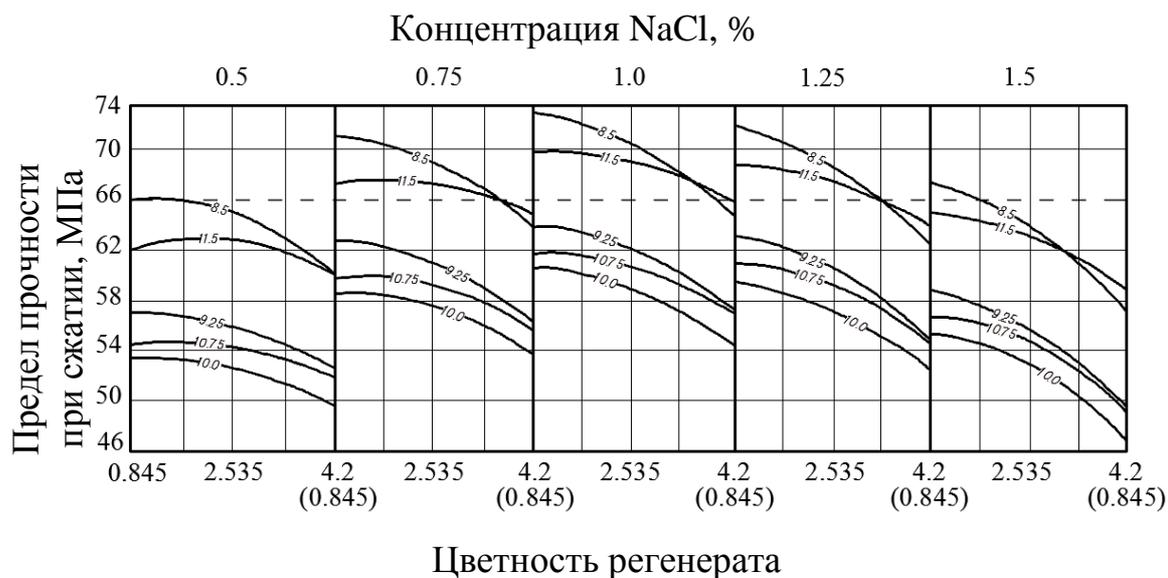


Рис. 93. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток цемента Новооскольского цементного завода марки 500 при В/Ц = 0,33 и водных условиях твердения; цифры на кривых – кислотность среды; пунктирная линия – предел прочности при сжатии цемента, затворенного водой

При твердении цементного теста нормальной плотности Новооскольского цементного завода в нормальных условиях твердения повышения марочной прочности достичь не удалось при любых соотношениях цветности, кислотности и концентрации NaCl (рис. 94).

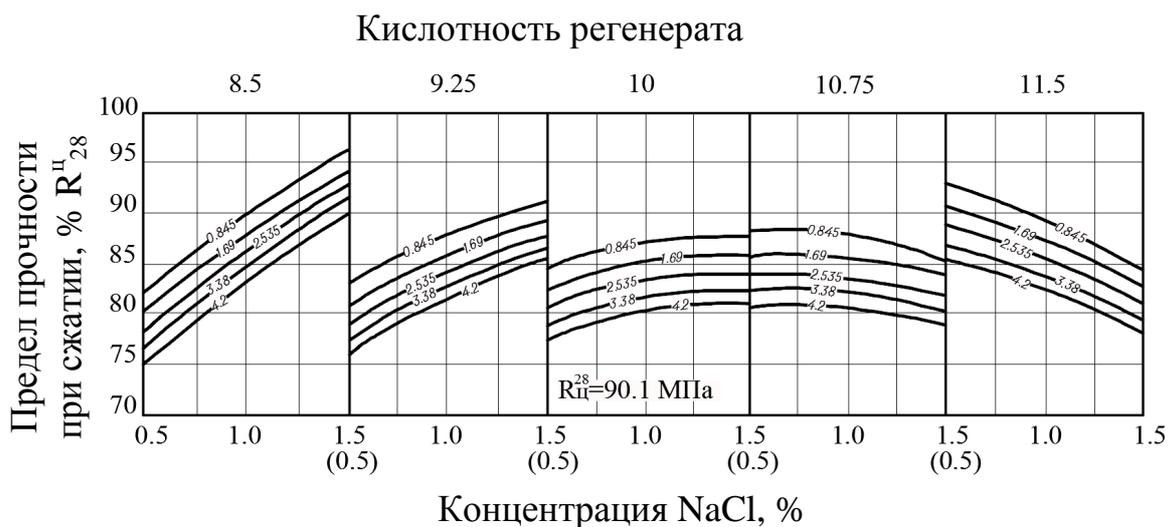


Рис. 94. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии в возрасте 28 суток цемента нормальной густоты Новооскольского цементного завода марки 500 в нормальных условиях твердения; цифры на кривых – цветность регенерата

Регенерационные стоки обладают полифункциональным действием, изменяют не только кинетику упрочнения бетонов, но и являются мощным средством улучшения основных строительно-технических свойств бетонов.

Выводы

1. Регенерационные стоки сахарорафинадных заводов можно использовать для целенаправленного регулирования свойств цемента. Они обладают полифункциональным действием: являются пластифицирующими добавками; добавками, повышающими марочную прочность цемента.

2. Разработаны математические модели влияния кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента, позволяющие выбирать состав регенерата для достижения требуемого эффекта.

3. Применение регенераторных стоков сахарорафинадных заводов позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, улучшить технологичность их изготовления и уменьшить экологическую нагрузку на водные ресурсы нашей страны за счет внедрения оборотных (замкнутых) систем водоснабжения.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРАТОВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДОРОЖНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА

5.1. Асфальтобетон из активированных минеральных материалов

Битумы, полученные из гудронов компрессорным и бескомпрессорным способами, в большинстве случаев обладают недостаточной адгезией к минеральному материалу, поэтому асфальтобетонные смеси, полученные на их основе, имеют незначительные пределы прочности на сжатие при температуре 50 °С. С другой стороны, минеральные материалы, имея инертную поверхность, также обуславливают малую адгезию битума к их поверхности.

В СоюздорНИИ разработана технология производства асфальтобетона, предусматривающая применение в нем минеральных материалов, подвергаемых предварительной физико-химической активации, что обеспечивает повышение качества и долговечности асфальтобетонных покрытий. Модифицированием поверхности минеральных материалов преследуются три цели: улучшение условий взаимодействия минеральных материалов с битумом; улучшение свойств битума в адсорбционных слоях; расширение ассортимента и улучшение свойств используемых минеральных материалов. Л.Б. Гезенцвеем [22] показана роль механохимических процессов при физико-химической активации минеральных материалов и тем самым выявлена новая форма адсорбции битума с минеральными материалами. Поэтому следует ожидать усиления процессов структурообразования асфальтобетонных материалов везде, где происходит дробление. С.И. Самодуровым с участием автора [162] показано, что при разогреве гранулированного доменного шлака в последнем образуются свободные радикалы и наивысшая их концентрация имеет место при разогреве материала до температуры 120-130 °С.

Е.П. Железко и Б.Г. Печеный [37] установили, что свободные радикалы имеются и в битуме, а наибольшая их концентрация имеет место при разогреве последнего до температуры 80-120 °С. Примерно при этой же температуре возникает

наибольшая концентрация свободных радикалов и в гранулированном доменном шлаке. Совпадение температуры образования максимального количества радикалов в шлаковом материале и битуме и их рекомбинация при перемешивании обуславливает высокую интенсивность хемоадсорбционных процессов на разделе фаз битум – минеральный материал.

Минеральный порошок – тонкоизмельченная составляющая – является важнейшим структурообразующим компонентом асфальтобетона. Минеральный порошок в асфальтобетоне выполняет многообразные функции: участвует в формировании прочной структуры асфальтовяжущего вещества, увеличивает поверхность и прочность сцепления минеральной части и битума, обеспечивает оптимальную толщину битумной пленки, повышает плотность, водостойчивость и теплостойкость асфальтобетона, стабилизирует свойства битума и асфальтовяжущего вещества и участвует в образовании микроструктуры асфальтобетона. Все эти функции выполняются только в том случае, если минеральный порошок способен переводить битум из объемного (свободного) состояния в пленочное (структурированное) состояние.

Свойства минеральных порошков как важнейшего структурообразующего компонента в основном определяются и зависят от развитости удельной поверхности, пористости, химической и гидравлической активности.

Взаимодействие минерального порошка с битумом обусловлено физико-химическими процессами, происходящими на границе раздела фаз битум – каменный материал, в силу которых на поверхности минеральных частиц образуется тонкая битумная пленка, не только обволакивающая их, но и прочно сцепленная с ними [157, 160, 181].

Наряду с физико-химическим взаимодействием важным элементом взаимодействия битума с пористым минеральным порошком является избирательная фильтрация компонентов битума [22]. Большое значение приобретает пористость зерен минерального порошка. Взаимодействие битума с минеральным порошком обусловлено не только весьма развитой внешней поверхностью зерен, но главным образом очень развитой

внутренней поверхностью зерен, образуемой разветвленной системой микропор.

Исследовательскими работами установлено, что наилучшими являются минеральные порошки, получаемые в результате тонкого измельчения известняков и доломитов. Существенное усиление структурообразующей роли минерального порошка в асфальтобетоне и улучшение структурно-механических свойств этого материала могут быть достигнуты в результате физико-химической активации порошка. При этом наибольший эффект может быть получен путем совмещения физико-химической обработки с механическими воздействиями.

Сущность производства активированных минеральных порошков состоит в том, что в процессе размолла порошок обрабатывается активирующей смесью, состоящей из поверхностно-активного вещества и битума. В процессе размолла частицы минерального порошка покрываются слоем битума, толщина которого составляет сотые доли микрона. Присутствие поверхностно-активной добавки облегчает распределение битума в виде тонких слоев на развитой поверхности минеральных частиц. Равномерному распределению битума способствует также высокая активность свежесформированных поверхностей [22].

Применение активированного минерального порошка существенно улучшает важнейшие эксплуатационные свойства асфальтобетона, определяющие его долговечность. Влияние активированного минерального порошка проявляется в нескольких направлениях: упрочнение структурированной дисперсной системы битум – минеральный порошок; повышение плотности и снижение водопроницаемости асфальтобетона; замедление процессов старения битума в асфальтобетоне; повышение водо- и морозоустойчивости [21, 22, 132, 135, 137, 141].

В данной главе приводятся результаты исследований по применению регенератов в качестве активирующей добавки при приготовлении асфальтобетонных смесей и модифицированных гидроокисями (шламами) минеральных порошков [42, 53, 54, 107, 115, 122, 133].

Новый подход к получению качественных асфальтобетонных смесей для строительства дорог и эффективной утилизации шламов гальванических производств основан на теории твердофазных реакций, которые инициируются механическим воздействием, приводящим к диспергированию и взаимодействию твердофазных реагентов [119, 195].

5.2. Теоретические предпосылки использования гранулированных шлаков в асфальтобетонных смесях

В основу исследования были положены следующие предпосылки:

1. Гранулированный доменный шлак является гидравлическим вяжущим материалом, при одновременном воздействии воды и механических усилий он начинает проявлять свои вяжущие свойства, благодаря чему в местах контакта зерен гранулированного шлака образуются жесткие кристаллизационные связи. При использовании его в качестве песка и минерального порошка в асфальтобетонных смесях он, заполняя поры между щебенками каменного материала, образует вокруг них «обойму», которая со временем все больше набирает прочность, тем самым исключает перемещение щебенки в процессе эксплуатации покрытия [48, 69, 74, 82, 160, 186].

2. Благодаря высокой дробимости гранулированного доменного шлака в процессе технологии подогрева, перемешивания минеральной части и уплотнения асфальтобетонной смеси, происходит интенсивная механическая активация природного минерального материала смеси (гранитного щебня и песка из отсева дробления горных пород), основанная на теории твердофазных реакций, которые инициируются механическим воздействием [195], в результате появляются новые активные центры, адсорбирующие компоненты битума [52, 64, 67, 75, 78, 84, 89, 116].

3. В асфальтобетонных смесях с применением гранулированного доменного шлака имеет место комбинация двух видов связей: упругопластических (как результат взаимодействия минерального материала с битумом) и жестких, кристаллизационных (как результат взаимодействия воды и гранулированного шлака). Благодаря наличию жестких и упругопластических свя-

зей покрытие из таких смесей должно быть сдвигоустойчивым. Поэтому такие смеси могут найти широкое применение в местах воздействия касательных усилий – на крутых поворотах, у железнодорожных переездов, автобусных и троллейбусных остановках, спусков и подъемов с большим уклоном и т.д. [5, 61, 62, 67, 111, 159, 161, 163, 171, 172].

4. Пористая структура зерен гранулированного доменного шлака обуславливает более развитую удельную поверхность как крупно- так и мелкозернистых компонентов гранулированного шлака в смеси. Известно, что битум, распределенный тонким слоем на поверхности зерен минерального материала, изменяет свои свойства: становится со временем более плотным и вязким [142]. Кроме того, этому способствует и повышенная химическая активность гранулированного шлака [17, 40, 59, 68, 77, 111, 177]. Повышенная пористость шлаковых зерен приводит к малой потере тепла при транспортировке асфальтобетонной смеси, что способствует перевозке таких смесей на большие расстояния и позволяет тем самым увеличить зону действия асфальтобетонных заводов с одной дислокации [60, 81, 94, 101, 104, 109, 120, 129].

5. Гранулированный доменный шлак получают из доменного расплава, подвергнутого быстрому охлаждению струей воды. Быстрое охлаждение шлакового расплава способствует его переохлаждению, скрытая теплота плавления соединений переохлажденного шлака сохраняется в виде внутренней химической энергии. Поверхность зерен гранулированного доменного шлака вследствие быстрого охлаждения остеклованная. До 80% от общей массы в гранулированных доменных шлаках присутствует шлаковое стекло. Активное состояние содержащихся в шлаковом стекле кремнезема и глинозема, наличие самостоятельно твердеющего двухкальциевого силиката определяют гидравлическую активность шлаков [17].

Ввиду этого асфальтобетонные смеси из гранулированных шлаков также обладают рядом свойств, не присущих асфальтовым бетонам на природных каменных материалах.

Асфальтобетонные смеси из шлаковых материалов приготавливают при температуре 110-130 °С, что на 20-40 °С ниже по сравнению с асфальтобетонами, приготовленными на при-

родных каменных материалах, при этих температурах не происходит ускоренного старения битумов [6, 83, 87, 128, 149, 158, 164, 166, 167, 169, 174, 180]. Это позволяет снизить расход энергии на приготовление смесей.

Минеральная составляющая асфальтобетонных смесей из шлаковых материалов однородна по происхождению, поэтому температура разогрева шлакового материала к моменту объединения его с битумом легко оптимизируется [152, 167, 174].

Однородность минеральной части асфальтобетонных смесей из шлаковых материалов приводит также к повышению морозостойкости и долговечности асфальтобетонных покрытий вследствие отсутствия температурных напряжений, возникающих от различных коэффициентов линейного температурного расширения минеральных материалов [53, 83].

Благодаря высокой химической и гидравлической активности шлакового материала можно укладывать асфальтобетонные смеси в сырую погоду и на влажное основание, что существенно уплотняет и удлиняет строительный сезон, особенно в районах с избыточным увлажнением [4, 49, 110, 127].

Асфальтобетонные покрытия из шлаковых материалов имеют меньший коэффициент теплопроводности, чем асфальтобетонное покрытие из природных минеральных компонентов. Это позволяет уменьшать толщину морозозащитных слоев дорожных одежд [47, 53, 65, 86, 100, 106, 131, 165, 168, 188].

Высокий коэффициент сцепления колеса автомобиля с покрытием остается стабильным в процессе эксплуатации автомобильных дорог [10, 90, 144, 191]. Это позволяет увеличить сроки проведения устройства и периодического воспроизводства слоев износа и шероховатости.

При взаимодействии шлаковых материалов с битумом образуются органоминеральные соединения, которые меньше подвержены влиянию природно-климатических факторов, и на такого вида покрытиях меньше температурных трещин или они совсем отсутствуют [3, 20, 66, 71, 72].

Асфальтобетонные покрытия из шлаковых материалов обладают повышенной деформативной и деформационной устойчивостью вследствие образования органоминеральных соединений и возникновения коагуляционно-конденсационной

структуры, упрочненной кристаллизационными сростками в местах контакта шлаковых зерен, и большей степени структурирования битума [16, 63, 73, 76, 78, 179].

Применение гранулированных шлаков позволяет получить асфальтобетонные смеси, обладающие морозо-, водо- и теплоустойчивостью, хорошими деформационными свойствами [70, 84, 90, 91, 130, 150, 173].

Многолетние наблюдения за опытными участками покрытий автомобильных дорог из шлаковых материалов, построенных в Вологодской и Липецкой областях, позволили установить их хорошее состояние после 10-15 лет эксплуатации. На покрытиях отсутствуют сдвиговые деформации (наплывы и волны), нет колейности, отсутствует морозное пучение (Вологодская область), меньше температурных трещин и расстояние между ними значительно больше, чем на асфальтобетонных покрытиях из природных каменных материалов.

5.3. Асфальтобетонные смеси на основе гранулированных ваграночных шлаков

Гранулированные ваграночные шлаки в тонкомолотом состоянии обладают малой гидравлической активностью и вследствие этого не находят применения в цементной промышленности (табл. 17), а сбрасываются в отвалы.

Таблица 17. Гидравлическая активность тонкомолотых гранулированных ваграночных шлаков

Возраст испытания, сут.	2	28	60	90	180
Пределы прочности при сжатии, МПа	0,0	0,12	0,32	0,59	0,87

Нами проведены исследования возможности применения гранулированных ваграночных шлаков в качестве минеральной составляющей асфальтобетонных смесей. Использовали гранулированные ваграночные шлаки естественного зернового состава без введения минерального порошка, так как в процессе технологических операций происходит дробление шлаковых зерен и гранулометрический состав их оптимизируется [33] и удовлетворяет требованиям ГОСТ 9128-2013 (табл. 18) [35]. Изготовление образцов асфальтобетона производили согласно

ГОСТ 12801-98 [27], нефтяной битум удовлетворял требованиям ГОСТ 22245-90 [28].

Таблица 18. Изменение гранулометрического состава минеральной части асфальтобетона из ваграночных гранулированных шлаков в процессе технологических операций

Состояние	Количество частиц мельче данного размера в мм, %						
	5	2,5	1,25	0,63	0,28	0,16	0,071
Исходный	95,50	82,78	64,60	38,20	12,15	8,80	3,21
После уплотнения нагрузкой 40 МПа	100,00	76,60	55,80	46,20	27,80	16,20	11,10
Требования ГОСТ 9128-2013	70-100	56-82	42-65	30-50	20-36	15-25	8-16

Ваграночные гранулированные шлаки в асфальтобетонных смесях не применялись. Первые опыты показали, что асфальтобетонные смеси на их основе без введения активаторов поверхности обладают недостаточной теплоустойчивостью. Физико-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака в качестве единственной минеральной составляющей представлены в таблице 19.

Анализируя данные таблицы 19, видим, что по прочностным показателям асфальтобетонные смеси на основе гранулированных ваграночных шлаков не удовлетворяют требованиям стандарта ГОСТ 9128-2013, особенно при температуре испытания 50 °С.

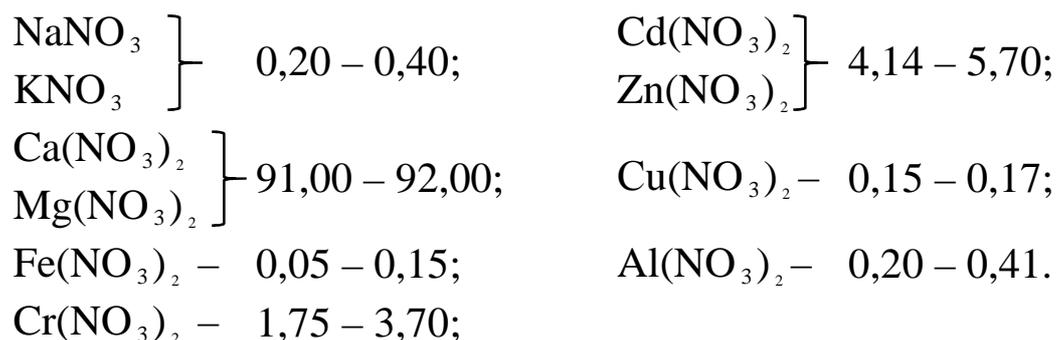
Пределы прочности при сжатии при этой температуре также мало изменяются во времени и с повышением вязкости битума. Таким образом, гранулированные ваграночные шлаки в естественном виде не пригодны для изготовления асфальтобетонных смесей.

С целью улучшения структурно-механических свойств асфальтобетонных смесей на основе гранулированных ваграночных шлаков нами предложено вводить активирующие добавки [1, 18].

Таблица 19. Физико-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака

Марка битума	Содержание битума, %	Возраст испытания образцов, сут.	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % по объему	Набухание, % по объему	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			Коэффициенты	
						20	50	0	водостойкости	длительной водостойкости
БНД 90/130	8	2	2,29	9,57	0,28	1,1	0,1	5,5	1,27	1,09
	9	2	2,30	6,64	0,51	1,0	0,2	5,8	1,10	1,30
	8	28	2,29	9,42	0,27	0,9	0,2	4,1	1,01	1,05
	9	28	2,30	6,67	0,48	1,0	0,1	4,8	1,25	1,12
БНД 60/90	8	2	2,25	9,15	0,18	1,6	0,1	6,9	1,12	0,94
	9	2	2,29	8,26	0,22	1,5	0,1	9,6	1,20	1,02
	8	28	2,27	8,78	0,19	1,4	0,2	7,3	1,28	1,0
	9	28	2,30	6,72	0,42	1,4	0,3	7,0	1,28	0,93
БНД 40/60	8	2	2,28	8,16	0,31	1,4	0,3	5,1	1,07	0,99
	9	2	2,30	7,88	0,25	1,8	0,3	5,8	0,83	1,10
	8	28	2,29	5,61	0,38	1,6	0,3	5,9	0,93	0,98
	9	28	2,30	5,12	0,41	1,5	0,4	5,3	0,87	0,99

При введении в качестве активатора поверхности минерального материала регенератов ионообменных смол гальванических цехов, содержащих азотнокислые соли, удалось значительно повысить адгезию битума к поверхности и теплоустойчивость асфальтобетонных смесей на основе гранулированных ваграночных шлаков. В качестве активирующей добавки использовали регенераты ионообменных смол гальванических цехов, имеющих следующий химический состав (в масс. %):



Физико-механические свойства асфальтобетона с добавками отходов ионообменных очистных установок приведены в таблице 20.

Таблица 20. Физико-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака, активированного регенератами ионообменных смол

Состав смеси	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % по объему	Набухание, % по объему	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			
				20	50	20 ^{вод}	0
1	2	3	4	5	6	7	8
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,29	8,26	0,22	1,5	0,1	1,8	9,6
Ваграночный гранулированный шлак – 99%, регенераты ионообменных смол – 1%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,35	6,70	1,30	4,8	0,5	3,4	8,4

Продолжение табл. 20

1	2	3	4	5	6	7	8
Ваграночный гранулированный шлак – 98%, регенераты ионообменных смол – 2%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,39	7,12	1,32	5,0	1,0	4,2	9,8
Ваграночный гранулированный шлак – 97%, регенераты ионообменных смол – 3%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,43	7,82	1,40	5,0	1,4	4,6	9,3

Анализ данных таблицы 20 свидетельствует о том, что асфальтобетонные смеси на основе гранулированного ваграночного шлака, активированные 2-3% регенератов ионообменных смол, имеют показатели физико-механических свойств, удовлетворяющие требованиям стандарта на горячие асфальтобетонные смеси, за исключением водонасыщения. Как это уже указывалось ранее, это не недостаток, а специфическое свойство асфальтобетона на основе шлаковых материалов.

Активировать поверхность гранулированного ваграночного шлака можно и гипохлоритом кальция (табл. 21).

Как видно из представленных результатов (табл. 21), введение гипохлорита кальция существенно снижает водопоглощение, увеличивает пределы прочности при сжатии при температурах 20 и 50 °С. Оптимальное содержание гипохлорита кальция составляет 4%. При таком содержании гипохлорита наблюдаются наилучшие показатели структурно-механических свойств.

Имеется положительный опыт применения пульпы гипохлорита кальция для улучшения свойств строительных материалов [44, 55, 85, 93, 105, 108, 187].

Таблица 21. Структурно-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака с добавками гипохлорита кальция

Состав смеси	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % по объему	Набухание, % по объему	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			
				20	50	20 ⁶⁰⁰	0
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,29	8,26	0,22	1,5	0,1	1,8	9,6
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, гипохлорит кальция – 1%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,30	7,60	0,32	1,6	0,2	1,6	8,7
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, гипохлорит кальция – 2%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,30	6,62	0,44	2,0	0,4	1,9	7,6
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, гипохлорит кальция – 3%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,30	4,45	0,42	2,8	0,5	2,5	6,2
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, гипохлорит кальция – 4%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,29	4,13	0,28	3,3	1,0	2,7	5,6
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, гипохлорит кальция – 5%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,28	4,20	0,51	2,5	0,9	2,6	6,0

Активировать поверхность гранулированного ваграночного шлака также можно пульпой гипохлорита кальция (табл. 22).

Пульпа гипохлорита кальция является отходом промышленности и получается из электролитического хлора и абгазов

хлорпотребляющих производств поглощением их известковым молоком. Она содержит в своем составе (в масс. %): гипохлорит кальция 7-15; гидроксид кальция 3-7; карбонат кальция 2-3; оксид кремния 1-2; оксид магния 2-3; полуторные оксиды железа 1-2; полуторные оксиды алюминия 0-1; вода 69-84 [8, 43, 45, 46, 92, 192].

Таблица 22. Структурно-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака с введением добавок пульпы гипохлорита кальция

Состав смеси	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % по объему	Набухание, % по объему	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			
				20	50	20 ^{вод}	0
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,29	8,26	0,22	1,5	0,1	1,8	9,6
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, пульпа гипохлорита кальция с содержанием активного хлора 4% – 4%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,30	4,40	0,12	2,2	0,7	2,0	8,6
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, пульпа гипохлорита кальция с содержанием активного хлора 6% – 4%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,31	4,25	0,18	2,6	1,1	2,6	7,2
Ваграночный гранулированный шлак – 100%, пульпа гипохлорита кальция с содержанием активного хлора 8% – 4%, битум марки БНД 60/90 – 9%	2,32	4,10	0,11	2,8	1,2	2,7	7,0

Анализ результатов, представленных в таблице 22, свидетельствует о положительном влиянии пульпы гипохлорита кальция на структурно-механические свойства асфальтобетона на основе гранулированного ваграночного шлака. Существенно повышаются пределы прочности при сжатии при температурах 20 и 50 °С, снижается водонасыщение и предел прочности при температуре 0 °С.

Из вышеизложенного следует, что гранулированные ваграночные шлаки с введением в них активирующих добавок могут быть использованы для изготовления асфальтобетонных смесей. Асфальтобетонные смеси на их основе приготавливают без введения минерального порошка, что упрощает технологию приготовления и снижает себестоимость асфальтобетонных смесей. Такого типа смеси рекомендуется использовать при строительстве сельских дорог и подъездных путей к производственным объектам.

С целью упрощения технологии приготовления асфальтобетонных смесей, содержащих щебень, нами было предложено применять ваграночные гранулированные шлаки в качестве песка и минерального порошка. Экспериментальные исследования показали, что асфальтобетонные смеси без введения активаторов также обладают неудовлетворительными показателями физико-механических свойств, особенно при температуре +50 °С.

В качестве активатора поверхности минерального материала применили регенераторы ионообменных смол следующего состава (в масс. %):

$Zn(NO_3)_2$ – 18,34; $NaNO_3$ – 40,26; NH_4NO_3 – 12,74; $Ca(NO_3)_2$ – 11,92; $Mg(NO_3)_2$ – 16,76.

Структурно-механические свойства асфальтобетонных смесей представлены в табл. 23.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что асфальтобетонные смеси без введения активаторов не удовлетворяют требованиям стандарта. При введении регенераторов в количестве 1-3% показатели физико-механических свойств улучшаются и удовлетворяют требования стандарта.

Отсутствие минерального порошка в асфальтобетонной смеси позволяет существенно упростить технологию приготовления смесей, снизить трудозатраты и утилизировать регенераторы ионообменных смол.

Таблица 23. Структурно-механические свойства асфальтобетонных смесей на основе природного щебня и ваграночного шлака

Состав асфальтобетонных смесей	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % объема	Набухание, % объема	Пределы прочности при сжатии, МПа, при температуре			Коэффициент водостойчивости
				20 °С	50 °С	0 °С	
Щебень гранитный фракции 5-15мм –35%, ваграночный гранулированный шлак – 58,5%, битум марки БНД 60/90 – 6,5%	2,00	15,50	0,9	1,6	0,7	3,4	0,96
Щебень гранитный фр. 5-15 мм – 50%, ваграночный гранулированный шлак – 45,2%, битум марки БНД 60/90 – 4,8%	2,02	12,59	0,70	1,2	0,4	2,9	0,95
Щебень гранитный фракции 5-15 мм –35%, ваграночный гранулированный шлак – 55,5%, битум марки БНД 60/90 – 6,5%, регенераты ионообменных смол – 3%	2,00	17,20	0,70	2,6	1,3	4,8	0,96
Щебень гранитный фракции 5-15 мм –50%, ваграночный гранулированный шлак – 42,2%, битум марки БНД 60/90 – 4,8%, регенераты ионообменных смол – 3,0%	2,02	14,10	0,50	2,8	1,2	4,7	0,98

5.4. Улучшение структурно-механических свойств асфальтобетона на природном песке

Сточные воды некоторых заводов страны представляют собой смесь кислых и промывных вод, содержащих в своем составе значительное количество ионов меди, кадмия, железа, алюминия и цинка. В случае преобладания щелочных промывов рН среды достигает 8-11, что благоприятствует образованию гидроокисей металлов. В интервале рН 9-11 практически все тяжелые металлы выпадают в осадок в виде гидроокисей. Это дает на стадии предварительной подготовки сточных вод возможность понизить солесодержание вод и уменьшить нагрузку на фильтры.

Состав регенератов – гидроокисей, применяемых в качестве поверхностно-активной добавки в асфальтобетонные смеси, следующий (в масс. %): $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 41,12; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – 0,52; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 40,80; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 8,34; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 9,22.

Результаты использования данного вида регенератов в качестве поверхностно-активных веществ в песчаных асфальтобетонных смесях представлены в таблице 24.

Таблица 24. Структурно-механические свойства песчаных асфальтобетонных смесей с введением гидроокисей

№ № п/п	Состав асфальтобетонных смесей	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % объема	Набухание, % объема	Пределы прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			Коэффициент водостойчивости
					20	50	0	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Песок – 76,5%, минеральный порошок – 16,6%, битум марки БНД-60/90 – 6,9%	2,24	2,98	0,00	3,1	1,0	5,5	0,91

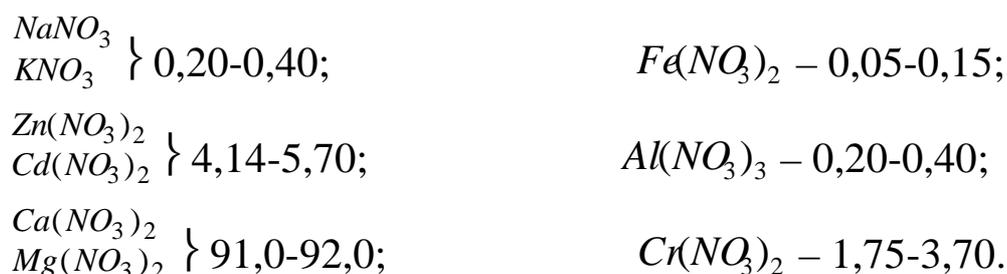
Продолжение табл. 24

2	Песок – 75,56%, минеральный порошок – 16,6%, битум марки БНД- 60/90 – 6,9%, гидроокиси – 0,94%	2,23	2,90	0,05	3,4	1,3	7,5	0,73
3	Песок – 74,63%, минеральный порошок – 16,6%, битум марки БНД- 60/90 – 6,9%, гидроокиси – 1,87%	2,24	2,85	0,08	3,1	1,5	7,0	0,90
4	Песок – 73,68%, минеральный порошок – 16,6%, битум марки БНД- 60/90 – 6,9%, гидроокиси – 2,82%	2,24	2,80	0,10	3,8	1,5	6,9	0,91

Асфальтобетонные смеси изготавливали и испытывали согласно ГОСТ 12801-98 и ГОСТ 9128-2013 [27, 35].

Как видно из результатов, представленных в табл. 24, физико-механические свойства с добавками гидроокисей в количестве 1,87-2,82% обладают повышенной прочностью на сжатие при температуре 20 °С (3,4-3,8 МПа против 3,1 МПа для асфальтобетона без добавок), значительной теплоустойчивостью на сжатие при температуре 50 °С (1,5 МПа против 1,0 МПа для асфальтобетона без добавок гидроокисей), водостойкостью (0,90-0,91%), близкой асфальтобетону без добавок (0,91). Таким образом, гидроокиси (шламы) можно с успехом применять в качестве ПАВ при приготовлении асфальтобетонных смесей без ухудшения их структурно-механических свойств [53].

При введении в качестве активатора поверхности минерального материала регенератов ионообменных смол гальванического цеха, содержащего азотнокислые соли, удалось значительно повысить адгезию битума к поверхности минерального материала и теплоустойчивость асфальтобетонных смесей [2, 57, 114, 115, 121, 122, 123, 134]. Регенераты этих ионообменных смол имеют следующий химический состав (в масс. %):



Структурно-механические свойства асфальтобетонных смесей с добавками регенератов представлены в таблице 25 [113].

Таблица 25. Структурно-механические свойства песчаных асфальтобетонных смесей с регенератами ионообменных смол гальванических цехов

Состав асфальтобетонных смесей	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % объема	Набухание, % объема	Пределы прочности при сжатии, Мпа, при температуре, °С			Коэффициент водостойчивости
				20	50	0	
1	2	3	4	5	6	7	8
Песок – 80,8%, минеральный порошок – 13,1%, битум марки БНД 60/40 – 6,1%	2,24	2,98	0,00	3,1	0,9	5,5	0,91
Песок – 79,6%, минеральный порошок – 13,1%, регенераты ионообменных смол – 0,94%, битум марки БНД 60/90 – 6,1%	2,25	4,23	0,22	3,2	2,2	9,6	1,0

Продолжение табл. 25

1	2	3	4	5	6	7	8
Песок – 78,93%, минеральный порошок – 13,1%, регенераты ионообменных смол – 1,87%, битум марки БНД 60/90 – 6,1%	2,23	4,25	0,26	5,1	2,2	8,0	0,90

Как видно из результатов таблицы 25, асфальтобетонные смеси без введения регенератов имеют малые пределы прочности при сжатии при температуре +50 °С. Введение регенератов в количестве 0,94-1,87% позволяет существенно повысить предел прочности при сжатии при температуре +50 °С.

5.5. Асфальтобетонные смеси с активированным минеральным порошком

В настоящее время в условиях значительного увеличения интенсивности движения автомобильного транспорта важное значение приобретает повышение теплостойкости асфальтобетонных покрытий, снижающей деформации дорожной одежды в виде волн, наплывов и сдвигов.

Одним из способов, существенно повышающих прочность и теплоустойчивость асфальтобетонов при температуре 50 °С, является использование в составе асфальтобетонов активированных минеральных порошков [22, 23]. Как правило, активация минеральных порошков достигается путем применения при совместном помоле известняка, поверхностно-активных веществ и битума.

Шламы гальванических производств являются экологически опасными отходами многочисленных больших и малых металлообрабатывающих предприятий. Состав регенератов – гидроокисей, применяемых в качестве поверхностно-активной добавки в минеральные порошки при совместном помоле с известняком, следующий (в масс. %): $\text{Si}(\text{OH})_2$ – 41,12; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – 0,52; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 40,80; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 8,34; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 9,22.

Нами проведены исследования по изучению возможности замены поверхностно-активных веществ и битума шламами гальванических производств в качестве активирующей добавки при помоле известняка [80].

Применение шламов гальванических производств в качестве минерального порошка не дало положительных результатов в связи с тем, что шламы не отвечали нормам ГОСТ 52129-2003 на минеральные порошки вследствие высокой пористости, низкой водостойкости и большого набухания смеси шлама и битума (табл. 26).

Таблица 26. Свойства минерального порошка из шламов и активированного минерального порошка 10% шлама

Наименование показателей	ГОСТ Р 52129-2003 (для МП – 1)	Шла- мы	Активи- рованный 10% шлама
1. Зерновой состав, % по массе:	не менее:		
мельче 1,25 мм	100	100	100
мельче 0,315 мм	90	100	92
мельче 0,071 мм	80	98	72
2. Пористость, % по объему	не более 35	45,7	34,8
3. Набухание образцов из смеси порошка с битумом, % по объему	не более 2,5	3,50	0,98
4. Коэффициент водостойкости	Не нормируется	0,6	1,0

Новый подход к получению качественных асфальтобетонных смесей для строительства дорог и эффективной утилизации шламов гальванических производств основан на теории твердофазных реакций, которые инициируются механическим воздействием, приводящим к диспергированию и взаимодействию твердофазных реагентов [195]. Разрушение твердых фаз приводит к образованию нарушений атомной структуры, обуславливающих снижение энергетического барьера потенциальных химических реакций. Благодаря диспергированию и интенсификации массопереноса в процессе совместного помола реагирующих веществ становится возможным твердофазный механохимический синтез.

Совместный помол карбонатной горной породы (щебня) и шламов гальванических производств позволил получить модифицированный минеральный порошок, не только значительно повышающий качество асфальтобетонов, но и позволяющий безопасно утилизировать шламы гальванических производств. Качество модифицированного минерального порошка проверяли испытаниями по ГОСТ 52129-2003 [36] и дополнительно по свойствам песчаного асфальтобетона из горячих асфальтобетонных смесей, применяемых для устройства верхних слоев покрытий автомобильных дорог, то есть на плотных асфальтобетонах, в которых минеральная часть асфальтобетонных смесей подбиралась по верхнему пределу кривой плотности. В результате подбора установлено, что минеральная часть асфальтобетонных смесей должна состоять из 80% заполнителя (песка) и 20% модифицированного минерального порошка (по массе). В качестве вяжущего использовали битум марки БНД 90/130.

При приготовлении модифицированного минерального порошка долю шлама гальванических производств принимали в размере 5, 10 и 15% от массы минерального порошка (в пересчете на сухое вещество). Перед загрузкой в шаровую мельницу известняковый щебень и шлам высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу. Результаты испытаний асфальтобетонных образцов по ГОСТ 9128-2013 представлены в таблице 27 и на рис. 95, 96.

Анализ результатов испытаний асфальтобетонных образцов (табл. 27, рис. 95 и 96) показывает, что модификация минеральных порошков шламами гальванических производств путем совместного помола их с карбонатной горной породой (известняком) способствует повышению качества асфальтобетона.

При оптимальном содержании гидроокисей (шламов) гальванического производства в минеральном порошке и при оптимальном расходе битума прочность при сжатии при 20 и 50 °С повышается в 1,8-2 раза, наблюдается также повышение водостойкости и снижение расхода битума по сравнению с асфальтобетоном на основе немодифицированного минерального порошка. Оптимальная доля шлама в минеральном порошке составляет 7-12% от общей массы минерального порошка.

Таблица 27. Структурно-механические свойства песчаных асфальтобетонных смесей с модифицированным шламами минеральным порошком

Но- мер смеси	Доля шлама в минераль- ном по- рошке, % по массе	Расход биту- ма, % по массе	Плот- ность, г/см ³	Водо- насы- щение, % по объему	Набуха- ние, % по объему	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С		Коэф- фици- ент во- досто- стой- кости
						20	50	
1	-	7	2,25	2,32	0,04	2,3	0,97	0,96
2	-	6,5	2,24	5,15	0,62	3,3	1,25	0,89
3	5	7	2,28	2,54	0,11	3,1	1,26	0,94
4	5	6,5	2,27	5,14	0,56	3,7	1,27	0,84
5	10	7	2,31	2,85	0,05	4,2	1,87	0,97
6	10	6,5	2,30	3,83	0,09	4,1	1,78	0,93
7	15	7	2,28	3,72	0,42	2,8	1,12	0,88
8	15	6,5	2,27	5,31	0,57	2,6	1,20	0,76

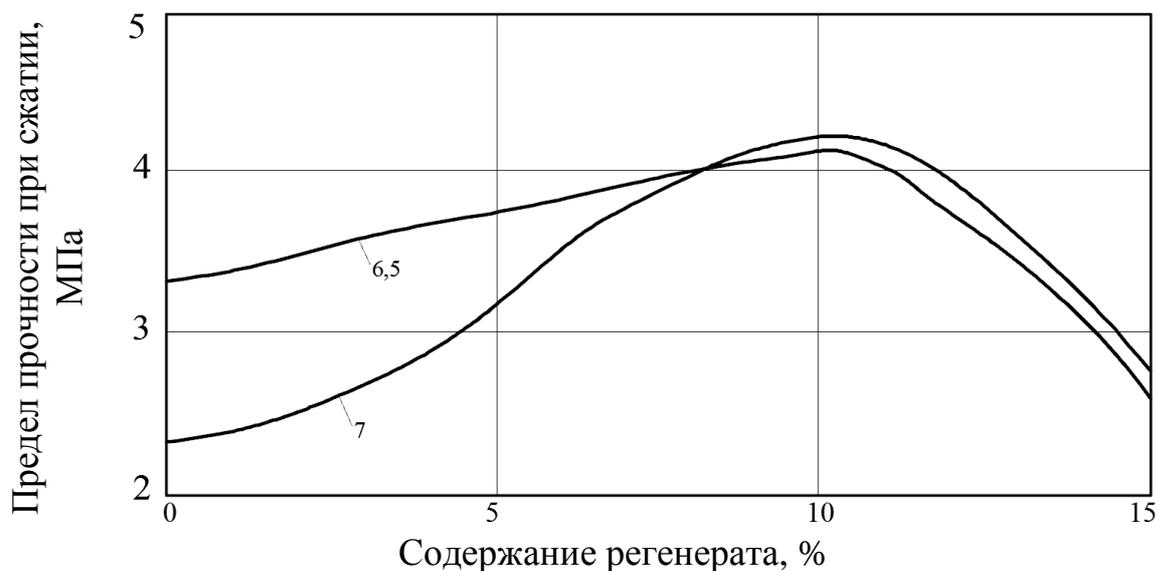


Рис. 95. Изменение предела прочности при сжатии асфальтобетона при температуре 20 °С в зависимости от содержания модифицированного минерального порошка; цифры на кривых – содержание битума в смеси

При содержании битума в смеси в количестве 7% сверх минеральной части набухание при содержании модифицированного минерального порошка в смеси в количестве 7-12% сопоставимо с набуханием асфальтобетона без добавок (0,04 без добавок против 0,05% с 10% модифицированного минерального порошка и при-

мерно 0,2% (если интерполировать) – при содержании 12% модифицированного минерального порошка).



Рис. 96. Изменение предела прочности при сжатии асфальтобетона при температуре 50 °С в зависимости от содержания модифицированного минерального порошка; цифры на кривых – содержание битума в смеси

При содержании битума в смеси в количестве 6,5% сверх минеральной части набухание при содержании модифицированного минерального порошка в смеси в количестве 7-12% существенно меньше, чем у асфальтобетона без добавок (0,62 без добавок против 0,09% с 10% модифицированного минерального порошка и примерно 0,33% (если интерполировать) – при содержании модифицированного минерального порошка 12%).

Это позволяет снизить расход битума на 0,5% при приготовлении асфальтобетона на модифицированном минеральном порошке по сравнению с известняковым минеральным порошком.

Оптимальная доля шлама в минеральном порошке составляет 8-12% от общей массы минерального порошка [42].

Таким образом, предложенная технология утилизации шламов гальванических производств в модифицированных минеральных порошках для асфальтобетонных смесей путем совместного помола карбонатной горной породы и шламов является безопасной, технологичной и эффективной, так как при помоле и последующем смешении с битумом связываются вредные вещества, находящиеся в шламах гальванического производства; для помола используется типовое оборудование заводов и цехов по производству минеральных порошков из карбонатных пород; повышается качество асфальтобетонов и снижается расход органических вяжущих (битума).

Выводы

1. Асфальтобетонные смеси на основе гранулированных ваграночных шлаков естественного гранулометрического состава не удовлетворяют требованиям стандарта ГОСТ 9128-2013, особенно при температуре испытания 50 °С. Введение в их состав регенератов ионообменных смол и пульпы гипохлорита кальция в качестве активирующей добавки позволяет существенно улучшить структурно-механические свойства и повысить теплоустойчивость асфальтобетона.

2. Регенераты ионообменных смол и пульпу гипохлорита кальция можно использовать в качестве активатора минеральной поверхности и активных добавок при изготовлении асфальтобетонных смесей из природных каменных материалов.

3. Совместный помол карбонатной горной породы (щебня) и шламов гальванических производств позволил получить модифицированный минеральный порошок, не только значительно повышающий качество асфальтобетонов, но и позволяющий безопасно утилизировать шламы гальванических производств. Утилизация регенератов будет способствовать защите окружающей среды и позволит очистным сооружениям работать в замкнутом цикле.

4. Применение регенератов ионообменных смол и пульпы гипохлорита кальция снижает стоимость приготовления асфальтобетонных смесей, упрощает технологию изготовления и существенно улучшает их структурно-механические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охрана природы является одной из основных задач народного хозяйства, в связи с чем очистка сточных вод в последнее время приобрела важное значение. Разнообразие сточных вод металлообрабатывающих производств по составу загрязнений, а также вследствие присутствия в них большого количества высокотоксичных веществ делает проблему очистки сточных вод сложной и ответственной задачей. Применение ионообменного метода в системе очистки сточных вод позволяет ежегодно возвращать в технологический процесс для повторного использования сотни кубометров частично обессоленной воды.

Утилизация регенератов ионообменных смол представляет определенные трудности. В составе регенератов содержатся разнообразные соли, которые в той или иной мере способны влиять на свойства цемента и цементно-минеральных смесей, а так же являться активаторами минеральной поверхности каменных материалов и активными добавками при изготовлении асфальтобетонных смесей.

Регенераты являются добавками, регулирующими основные строительно-технические свойства цемента. Они могут быть:

регуляторами сроков схватывания (ускорителями и замедлителями начала схватывания цемента);

ускорителями твердения – повышающими начальную прочность цемента;

повышающими прочность – повышающими активность цемента в возрасте, установленном стандартами на продукцию для марочной прочности.

Ускорителями являются регенераты, содержащие в своем составе соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые существенно сокращают сроки схватывания цементного теста (общее содержание солей тяжелых металлов не превышает 10%). Оптимальное содержание ускоряющих добавок 2-2,5%. Уменьшение солей тяжелых металлов в составе регенератов до 10-20% и солей фтористоводородной кислоты свыше 40% замедляет сроки схватывания цементного теста в пределах требований стандарта. Введение регенератов, содержащих соли

тяжелых металлов в количестве 20% и более, интенсивно замедляют сроки схватывания цемента. Ускорителями твердения и повышающими прочность являются регенераты, содержащие в своем составе соли щелочных и щелочноземельных металлов (содержание солей тяжелых металлов не превышает 10%).

Цементно-минеральные смеси с добавками регенератов (ускорителей сроков схватывания и твердения цемента) в количестве 0,75% на основе щебня Кривоборьевского карьера можно использовать для устройства верхних и нижних слоев оснований дорожных одежд на облегченных типах покрытий (М20 при содержании цемента 9%). Цементно-минеральные смеси на основе щебня Воробьевского карьера можно использовать при строительстве верхних и нижних слоев оснований всех типов покрытий согласно марке материала. Для достижения равнозначных показателей при применении регенератов расход цемента сокращается на 1-2%. Введение регенератов, содержащих гидроокись алюминия, повышает марочную прочность цементно-минеральных смесей высокоалитовых цементов на 21%, низкоалитовых – на 78%.

Регенерационные стоки сахарорафинадных заводов можно использовать для целенаправленного регулирования свойств цемента. Они обладают полифункциональным действием: являются пластифицирующими добавками; добавками, повышающими марочную прочность цемента. Разработаны математические модели влияния кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента, позволяющие выбирать состав регенерата для достижения требуемого эффекта. Применение регенераторных стоков сахарорафинадных заводов позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, улучшить технологичность их изготовления и уменьшить экологическую нагрузку на водные ресурсы нашей страны за счет внедрения оборотных (замкнутых) систем водоснабжения.

Регенераты ионообменных смол и пульпу гипохлорита кальция можно использовать в качестве активатора минеральных добавок при изготовлении асфальтобетонных смесей из природных каменных материалов. Асфальтобетонные смеси на

основе гранулированных ваграночных шлаков естественного гранулометрического состава не удовлетворяют требованиям стандарта ГОСТ 9128-2013, особенно при температуре испытания 50 °С. Введение в их состав регенератов ионообменных смол и пульпы гипохлорита кальция в качестве активирующей добавки позволяет существенно улучшить структурно-механические свойства и повысить теплоустойчивость асфальтобетона.

Совместный помол карбонатной горной породы (щебня) и шламов гальванических производств позволил получить модифицированный минеральный порошок, не только значительно повышающий качество асфальтобетонов, но и позволяющий безопасно утилизировать шламы гальванических производств. Утилизация регенератов и пульпы будет способствовать защите окружающей среды и позволит очистным сооружениям работать в замкнутом цикле.

Применение регенератов ионообменных смол и пульпы гипохлорита кальция снизит стоимость приготовления смесей, упростит технологию изготовления, существенно улучшит их структурно-механические свойства и экологическую обстановку в стране.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А. с. 608820 СССР, М.Кл.² С 08L 95/00. Асфальтобетонная смесь / Г.А. Расстегаева, С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев, Б.Ф. Соколов и А.А. Кокарев (СССР). – № 2428418/29-33 ; заявлено 13.12.76 ; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20. – 2 с.

2. А. с. 614123 СССР, М.Кл.² С 08 L 95/00. Асфальтобетонная смесь / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Б.Ф. Соколов, Н.С. Ковалев и С.М. Маслов (СССР). – № 2425400/29-33 ; заявлено 01.12.76 ; опубл. 05.07.78, Бюл. № 25. – 2 с.

3. А. с. 665254 СССР, М.Кл.² G 01 N 17/00. Способ подготовки образцов строительных материалов к испытаниям на прочность / Б.Ф. Соколов, С.И. Самодуров и Н.С. Ковалев (СССР). – 2564809/ 29-33 ; заявлено 04.01.78 ; опубл. 30.05.79, Бюл. № 20. – 2 с.

4. А.с. 618391 СССР, М. Кл.² С 08 L 95/00. Холодная дегтеминеральная смесь / С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев, Г.А. Расстегаева и А.А. Кокарев (СССР). – 2451489/23 – 33; Заявлено 09.02.77; Опубл. 05.08.78, Бюл. № 29. – 3 с.

5. А.с. 628155 СССР, М.Кл.² С 08L 95/00. Смесь для приготовления литого асфальтобетона / С.И. Самодуров, В.Г. Еремин, Н.С. Ковалев, В.А. Ломец (СССР). – 2458443/29 – 33; Заявлено 01.03.77; Опубл. 15.10.78, Бюл. № 38. – 3 с.

6. А.с. 707945 СССР, М.Кл.² С 08 L 95/00. Холодная асфальтобетонная смесь / Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров и С.М. Маслов (СССР). – 2520748/29 – 33; Заявлено 13.09.77; Опубл. 05.01.80, Бюл. № 1. – 2 с.

7. А.с. 712477 СССР, М.Кл.² E 01C 21/00. Способ возведения оснований дорожных одежд / Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров и Б.Ф. Соколов (СССР). – 2652250 / 29 – 33; Заявлено 31.07.78; Опубл. 30.01.80, Бюл. № 14. – 2 с.

8. А.с. 823360 СССР, М.Кл.³ С 04 В 41/22. Способ обработки поверхностного слоя цементобетонных покрытий / Н.С. Ковалев и Б.Ф. Соколов (СССР). – 2749824/29 – 33; Заявлено 06.04.79; Опубл. 23.04.81, Бюл. № 15. – 2 с.

9. А.с. 863538 СССР, М.Кл.² С 04В 13/22. Бетонная смесь / Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров и Б.Ф. Соколов (СССР). – 2735582/22

– 34; Заявлено 11.03.79; Оpubл. 15.09.81, Бюл. № 34. – 2 с.

10. А.с. 914698 СССР, М. Кл.³ Е 01 С 7/18. Асфальтобетонная смесь / Г.А. Расстегаева, С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев и И.Г. Мазур (СССР). – 2794851/29 – 33; Заявлено 13.07.79; Оpubл. 23.03.82, Бюл. № 11. – 3 с.

11. Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – Киев.: изд-во Будивэльнык, 1989. – 128 с.

12. Баженов Ю. М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Высш. шк., 1987. – 414 с.

13. Баженов Ю.М. Применение суперпластификаторов в целях совершенствования технологии изготовления железобетона / Ю.М. Баженов, Н.Н. Долгополов, Г.С. Иванов // Промышленное строительство. – 1978. – № 5.

14. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. пособие для вузов / Ю.М. Баженов. – Москва : Стройиздат, 1961. – 646 с.

15. Безверхий А.А. Изменение прочности бетона от В/Ц и времени изотермического твердения / А.А. Безверхий, В.И. Никитский // Бетон и железобетон. – 1983. – №2. – С.14-15.

16. Богуславский А.М. Основы реологии асфальтобетона / А.М. Богуславский, Л.А. Богуславский. – Москва : Высшая школа, 1972. – С. 41-64.

17. Бондарев Б.А. Асфальтобетоны на шлаковых заполнителях : монография / Б.А. Бондарев [и др.]. – Липецк: ЛГТУ, 2005. – 183 с.

18. Войтович В.Б. Пути утилизации регенератов ионообменных смол / В.Б. Войтович, Д.Р. Измайлова, Д.Д. Калининков, Н.С. Куролап, Н.С. Ковалев, Т.Г. Суслина, Б.Ф. Соколов, Н.М. Свиридова, В.П. Севергина // Водоснабжение и санитарная техника. – 1983. – № 10. – С. 22-23.

19. Волженский А.В. Кинетика твердения бетона на СБТЦ при разных температурах / А.В. Волженский, Т.А. Карпова // Бетон и железобетон. – 1981. – №3. – С. 32-33.

20. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров / С.С. Воюцкий. – Москва : Ростехиздат, 1960. – 244 с.

21. Гегелия И.Д. Улучшение свойств асфальтобетона кремнийорганическими соединениями / И.Д. Гегелия, Л.Б. Ге-

зенцевей // Труды СоюздорНИИ, 1972. – Вып. 56. – С. 89-94.

22. Гезенцевей Л.Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов / Л.Б. Гезенцевей. – М.: Стройиздат, 1971.

23. Гезенцевей Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцевей. – Москва : Транспорт, 1976. – 336 с.

24. Голыбин В.А. Совершенствование и интенсификация технологии физико-химической очистки сахаросодержащих растворов: Автореф. дисс. на со-иск. уч. степ. докт. техн. наук. – М.: 1998. – 48 с.

25. Горюшкина Е.Н. Anwendung der fernbetätigten Sondierung der Erde bei der Errichtung von Verkehrsstraßen / Е.Н. Горюшкина, Е.Н. Отарова // Актуальные проблемы аграрной науки, производства и образования : материалы международной заочной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов на иностранных языках (Россия, Воронеж, апрель 2016.). – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2016. – С. 348-352.

26. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

27. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. – Введ. 1999-01-01. – Москва : Госстрой России, 1999. – 54 с.

28. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. – Введ. 1991-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 9 с.

29. ГОСТ 23558-94. Смеси щебеночно-гравийно-песчаные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства. – Введ. 01.01.1995. – Москва: Изд-во стандартов, 1995. – 13 с.

30. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 01.01.2011. – Москва : Стандартинформ, 2010. – 11 с.

31. ГОСТ 310.3-76*. Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Введен 01.01.78. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 11 с. (Дата последнего изменения 18.07.2016).

32. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Введен 01.07 83. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 11 с.

33. ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия. – Введ. 1993-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 9 с.

34. ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ. – Введ. 1995-01-06. – Москва : Стандартиформ, 2009. – 12 с.

35. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия. – Введ. 2014-14-11. – Москва : Стандартиформ, 2014. – 50 с.

36. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия. – Введ. 2003-30-09. – Москва : Стандартиформ. – 38 с.

37. Железко Е.П. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах / Е.П. Железко, Б.Г. Печеный // Труды СоюзДорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 132-142.

38. Иванов Ф.М. Добавки для бетонных смесей – суперпластификатор / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1978. – № 10.

39. Ковалев Н. С. Противогололедные битумоминеральные смеси для строительства автомобильных дорог / Н. С. Ковалев, В. И. Ромасев // Динаміка наукових досліджень – 2005 : матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції. – Дніпропетровськ : Наука і освіта, 2005. – Т. 48. – Будівництво та архітектура. – С. 26-29.

40. Ковалев Н.С. Активные минеральные порошки для асфальтобетонных смесей / Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров, С.М. Маслов // Совершенствование проектирования и строительства автомобильных дорог : межвузовский тематический сборник трудов. – Ленинград, 1981. – С. 87-99.

41. Ковалев Н.С. Асфальтобетонные покрытия с повышенной шероховатостью / Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров // Информационный листок № 33-79 Воронежского ЦНТИ, 1979. – 2 с.

42. Ковалев Н.С. Асфальтобетонные смеси, активированные гидроокисями / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова // Актуаль-

ные проблемы землеустройства и кадастров на современном этапе: материалы IV Международной научно-практической конференции 3 марта 2017 г. – Пенза: ПГУАС, 2017. – С. 116-121.

43. Ковалев Н.С. Бесцементный бетон для основания дорожных одежд / Н.С. Ковалев // Сельское строительство. – 2003. – № 3-4. – С. 12-13.

44. Ковалев Н.С. Бетонные смеси ускоренного твердения / Н.С. Ковалев // Сельское строительство. – 1982. – № 11. – С. 18.

45. Ковалев Н.С. Быстротвердеющие цементобетонные смеси на основе пульпы гипохлорита кальция / Н.С. Ковалев, В.В. Гладнев // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития : научно-практическая конференция, сборник научных трудов. – Одесса, 2005. – С. 21-23.

46. Ковалев Н.С. Быстротвердеющий цементобетон для ремонта аэродромных покрытий / Н.С. Ковалев, В.В. Гладнев // Совершенствование наземного обеспечения авиации : материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Воронеж, 2003. – С. 114.

47. Ковалев Н.С. Взаимосвязь циклов замораживания-оттаивания асфальтобетона в лабораторных условиях с реальными в процессе эксплуатации покрытий / Н.С. Ковалев // Совершенствование проектирования и строительства автомобильных дорог : межвузовский тематический сборник трудов. – Ленинград, 1980. – С. 97-103.

48. Ковалев Н.С. Влияние возраста образцов, натурального замораживания и оттаивания в лабораторных условиях на структурно-механические свойства асфальтобетона из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Применение местных дорожно-строительных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве : межвузовский сборник трудов. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1980. – Вып. 4. – С. 53-65.

49. Ковалев Н.С. Влияние климатических факторов на структурно-механические свойства дегтебетонных смесей / Н.С. Ковалев // Эксплуатационная надежность строительных конгломератов. – Воронеж, 1987. – С. 38-43.

50. Ковалев Н.С. Влияние регенератов ионообменных смол на сроки схватывания цемента / Н.С. Ковалев // Дорожные одежды из местных материалов и отходов промышленного юга РСФСР : межвузовский сборник трудов. – Ростов-на-Дону, 1985. – С. 84-86.

51. Ковалев Н.С. Влияние солей, входящих в состав регенератов, на сроки схватывания и кинетику твердения цементного теста / Н.С. Ковалев, А.А. Лесниченко, А.Б. Бондарева // Основные принципы развития землеустройства и кадастров: материалы всерос. науч.-практ. конф. студ. и молодых ученых (24 апр. 2017) / Новочерк. инж.-мелиор. ин-т Донской ГАУ. – Новочеркасск, 2017. – С. 251-257.

52. Ковалев Н.С. Влияние температурных, рецептурных и технологических факторов на ударную вязкость асфальтобетона из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. – 2012. – Вып. 27 (46). – С. 84-91.

53. Ковалев Н.С. Дорожный шлаковый асфальтобетон : монография / Н.С. Ковалев // – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2015. – 230 с.

54. Ковалев Н.С. Использование гидроокисей (шламов) гальванических производств при строительстве и ремонте автомобильных дорог / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова // Дороги и мосты. – 2017. – Вып 2. – С. 252-267.

55. Ковалев Н.С. Использование пульпы гипохлорита кальция для борьбы с гололедом на автомобильных дорогах / Н.С. Ковалев // Геодезия, кадастр и землеустройство. Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки. – Воронеж, 2004. – С. 81-85.

56. Ковалев Н.С. Использование регенератов ионообменных смол для регулирования сроков схватывания и кинетики твердения цемента / Н.С. Ковалев // Экспресс-обзор ВНИИ-ЭСМ, серия 11. – М., 1990. – Вып. 6.

57. Ковалев Н.С. Использование регенератов ионообменных фильтров для регулирования свойств цементных смесей / Н.С. Ковалев // Повышение качества и долговечности автомо-

бильных дорог на Северо-Западе РСФСР : межвузовский тематический сборник трудов. – Ленинград, 1988. – С. 133-136.

58. Ковалев Н.С. Использование регенератов ионообменных фильтров, содержащих гидроксид алюминия, в дорожном строительстве / Н.С. Ковалев // Современные технологии и материалы при строительстве и эксплуатации автомобильных дорог : тез. Рос. научно-практической конференции. – Суздаль, 1994. – С. 33-34.

59. Ковалев Н.С. Использование шлаковых материалов в конструктивных слоях дорожных одежд / Н.С. Ковалев // Динаміка наукових досліджень – 2004 : матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції. – Дніпропетровськ : Наука і освіта, 2004. – Т. 65. – Будівництво та архітектура. – С. 45-47.

60. Ковалев Н.С. Использование шлаковых материалов для строительства сельских автомобильных дорог / Н.С. Ковалев, Н.А. Рязанов // Вістник ХДАУ : сборник статей. – 1999. – Т. 5. – С. 190-193.

61. Ковалев Н.С. Использование шлаковых материалов для строительства внутрихозяйственных дорог / Н.С. Ковалев // Достижения аграрной науки – стабилизации сельскохозяйственного производства : тезисы докладов научной и учебно-методической конференции преподавательского состава научных сотрудников и аспирантов агроуниверситета по итогам исследований за XII пятилетку. – Воронеж : ВГАУ, 1991. – С. 100-101.

62. Ковалев Н.С. Использование шлаковых материалов при строительстве внутрихозяйственных дорог / Н.С. Ковалев, Н.А. Рязанов, Э.А. Садыгов // Тез. докладов научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава ГУЗ / Гос. университет по землеустройству. – Москва, 1998. – С. 66-67.

63. Ковалев Н.С. Исследование деформативных свойств асфальтобетонов из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Пути повышения качества и снижения стоимости строительства и эксплуатации дорог на юге РСФСР : межвузовский сборник. – Ростов-на-Дону, 1980. – С. 13-21.

64. Ковалев Н.С. Исследование комплексного воздействия факторов на предельное относительное удлинение ас-

фальтобетона из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. – 2009. – Вып. 14 (33). – С. 87-94.

65. Ковалев Н.С. Исследование морозостойкости и трещиностойкости асфальтобетонных покрытий из шлаковых материалов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Ковалев. – М.: МАДИ, 1979. – 19 с.

66. Ковалев Н.С. Исследование морозостойкости и трещиностойкости асфальтобетонных покрытий из шлаковых материалов : дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Ковалев. – М.: МАДИ, 1979. – 210 с.

67. Ковалев Н.С. Исследование свойств асфальтобетона с добавками гранулированного доменного шлака НЛМК / Н.С. Ковалев, Я.А. Быкова // Геодезия, кадастр, землеустройство : сборник научных трудов. – Воронеж : Истоки, 2008. – Вып. 6. – С. 80-97.

68. Ковалев Н.С. Исследование свойств асфальтовяжущих веществ на основе активных минеральных порошков / Н.С. Ковалев // Особенности строительства и эксплуатации автодорог с использованием местных материалов и отходов промышленности в региональных условиях юга страны : межвузовский сборник статей. – Ростов-на-Дону, 1983. – С. 79-86.

69. Ковалев Н.С. Исследование угла внутреннего трения и сцепления шлакоасфальтобетона / Н.С. Ковалев // Особенности строительства и эксплуатации автодорог с использованием местных материалов и отходов промышленности в региональных условиях юга страны : межвузовский сборник статей. – Ростов-на-Дону, 1983. – С. 79-86.

70. Ковалев Н.С. Исследование ударной вязкости асфальтобетона из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Veda a vznik – 2011/2012 : materialy VIII mezinarodni vedecko-prakticka konference. Sefredaktor: Prof. JUDr Zdenek CemDak, 2011. – С. 88-91.

71. Ковалев Н.С. Исследование усталостной долговечности асфальтобетона с углеродсодержащим материалом при циклическом динамическом нагружении / Н.С. Ковалев, Я.А. Быкова // Вестник Волгоградского государственного архитек-

турно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – Вып. 12 (31) – С. 62-66.

72. Ковалев Н.С. Исследование физико-химического взаимодействия шлаковых материалов с битумом / Н.С. Ковалев, Я.А. Быкова // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – Вып. 11 (30). – С. 81-87.

73. Ковалев Н.С. Комплексное воздействие атмосферных и эксплуатационных факторов на асфальтобетон из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Мелиорация, водоснабжение и геодезия : материалы межвузовской научно-практической конференции. – Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2013. – С. 120-124.

74. Ковалев Н.С. Комплексное воздействие рецептурных и эксплуатационно-климатических факторов на асфальтобетон из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Дороги и мосты. – 2013. – Вып 30/2. – С. 275-287.

75. Ковалев Н.С. Конструктивные слои дорожных одежд из шлаковых материалов, обработанных органическими вяжущими : монография / Н.С. Ковалев. – Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2014. – 286 с.

76. Ковалев Н.С. Критерий трещиностойкости шлакоасфальтобетонных покрытий автомобильных дорог / Н.С. Ковалев, С.И. Самодуров // Совершенствование проектирования и строительства автомобильных дорог : межвузовский тематический сборник трудов. – Ленинград, 1977. – С. 77-82.

77. Ковалев Н.С. Местные строительные материалы для строительства ведомственных и местных дорог в ЦЧО / Н.С. Ковалев, А.И. Сысоев // Научные аспекты формирования интеллектуальной собственности специалистов АПК России : сборник трудов конференции. – Воронеж, 1993. – С. 70-71.

78. Ковалев Н.С. Моделирование влияния внешних воздействий при ускоренном испытании асфальтобетона / Н.С. Ковалев // Дороги и мосты. – 2013. – Вып. 29/1. – С. 252-267.

79. Ковалев Н.С. Моделирование эксплуатационно-климатических факторов на покрытия из шлакового асфальтобето-

на / Н.С. Ковалев, Б.Ф. Соколов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. – 2009. – Вып. 16 (35). – С. 81-88.

80. Ковалев Н.С. Модифицированный минеральный порошок шламами гальванических производств / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова // Модели и технологии природообустройства (Региональный аспект). – 2017. – № 4. – С. 67-72.

81. Ковалев Н.С. Морозостойкость битумошлаковых смесей / Н.С. Ковалев // Применение местных дорожно-строительных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве : сборник статей. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1976. – Вып. 1. – С. 47-54.

82. Ковалев Н.С. Морозостойкость шлаковых асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог : монография / Н.С. Ковалев. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 172 с.

83. Ковалев Н.С. Научно-практические основы морозостойкости и трещиностойкости асфальтобетонных покрытий из шлаковых материалов : монография / Н.С. Ковалев. – Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012. – 270 с.

84. Ковалев Н.С. Новый подход к расчету состава минеральной части асфальтобетона с добавками гранулированных доменных шлаков / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова, Е.В. Куликова // Мелиорация, водоснабжение, геодезия : материалы межвузовской научно-практической конференции. – Воронеж, 2014. – С. 77-85.

85. Ковалев Н.С. О кольматации микротрещин цементобетонных покрытий пульпой гипохлорита кальция / Н.С. Ковалев // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1982. – № 3. – С. 126-129.

86. Ковалев Н.С. Обоснование длительности воздействия климатических факторов при моделировании ускоренного испытания асфальтобетона из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2014. – Вып. № 3 (42). – С. 163-171.

87. Ковалев Н.С. Обоснование технологических параметров приготовления асфальтобетонных смесей с использованием

гранулированных доменных шлаков / Н.С. Ковалев, Я.А. Быкова // Геодезия, кадастр, землеустройство : сборник научных трудов. – Воронеж : Истоки, 2009. – Вып. 6. – С. 119-128.

88. Ковалев Н.С. Определение нормальной плотности цементного теста при приготовлении дорожных смесей / Н.С. Ковалев // Проектирование и строительство автомобильных дорог на Северо-Западе РСФСР. – Ленинград, 1983. – С. 49-52.

89. Ковалев Н.С. Оптимизация структуры асфальтобетона из шлаковых материалов в процессе технологических операций / Н.С. Ковалев // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. – 2010. – Вып. 18 (37). – С. 56-63.

90. Ковалев Н.С. Основы строительного дела: учебное пособие / Н.С. Ковалев, Н.А. Кузнецов; Воронеж. гос. аграр. ун-т. – Воронеж: ВГАУ, 2004.

91. Ковалев Н.С. Особенности шлакового асфальтобетона / Н.С. Ковалев, Э.А. Садыгов // Обеспечение стабилизации АПК в условиях рыночных форм хозяйствования : тезисы докладов межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. Министерство сельского хозяйства и продовольствия Российской Федерации, Воронежский государственный аграрный университет имени К.Д. Глинки, 1997. – С. 252.

92. Ковалев Н.С. Повышение долговечности цементобетонных покрытий / Н.С. Ковалев, С.И. Минц // Основные пути повышения научно-технического уровня проектирования и строительства автомобильных дорог и мостов : тезисы докладов VII Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов, 1981. – С. 104-105.

93. Ковалев Н.С. Повышение поверхностной прочности аэродромных покрытий / Н.С. Ковалев // Совершенствование наземного обеспечения авиации : материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Воронеж, 2003. – С. 113.

94. Ковалев Н.С. Применение доменных шлаков в дорожном строительстве / Н.С. Ковалев // Интеграция науки и практики как механизм эффективного развития АПК : материалы международной научно-практической конференции в рамках

XXIII Международной специализированной выставки «Агро-Комплекс–2013». – Уфа : Башкирский ГАУ, 2013. – Ч. I. – С. 344-347.

95. Ковалев Н.С. Применение регенератов ионообменных смол для регулирования сроков схватывания цемента / Н.С. Ковалев // Научный вестник. Серия : Дорожно-транспортное строительство. – Воронеж, 2003. – Вып. 1. – С. 64-66.

96. Ковалев Н.С. Применение регенератов ионообменных смол для регулирования сроков схватывания цемента / Н.С. Ковалев, В.Н. Макаренков, Т.Б. Бизяева, Т.Г. Суслина // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж : Изд-во ВГУ. – 1985. – Вып. 17. – С. 80-84.

97. Ковалев Н.С. Применение регенератов ионообменных смол, отработанных при очистке сточных вод, для регулирования сроков схватывания цемента / Н.С. Ковалев, Т.Н. Руф, Т.Г. Суслина // Малоотходные технологии – главный фактор охраны окружающей природной среды : тез. докладов Всесоюзного научно-технического совещания, – Москва, 1983. – С. 177-179.

98. Ковалев Н.С. Прогнозирование влияния состава регенератов ионообменных смол на сроки схватывания цементного теста / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова // Роль аграрной науки в развитии АПК РФ : материалы международной научно-практической конференции, посвященной 105-летию ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. – ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2017. – С. 225-229.

99. Ковалев Н.С. Пути утилизации регенератов ионообменных смол / Н.С. Ковалев // Геодезия, кадастр, землеустройство : сборник науч. трудов. – Воронеж, 2003. – Вып. 1. – С. 91-97.

100. Ковалев Н.С. Разработка метода комплексного воздействия эксплуатационно-климатических факторов на асфальтобетон из шлаковых материалов / Н.С. Ковалев // Геодезия, кадастр, землеустройство : сборник науч. трудов. – Воронеж, 2009. – Вып. 7. – С. 110-119.

101. Ковалев Н.С. Расширение сырьевой базы для строительства сельских автомобильных дорог / Н.С. Ковалев, В.В. Гладнев // Соціально-економічні та екологічні і охоронин земель в умовах

реформування земельних відносин : тези доповідит Міжнародна науково-практична конференція. – Харків, 2003. – С. 46-48.

102. Ковалев Н.С. Регулирование свойств цемента регенерационными стоками сахарорафинадных заводов / Н.С. Ковалев, Е.В. Куликова // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2016. – Вып. – № 4 (51). – С. 140-146.

103. Ковалев Н.С. Регулирование свойств цемента регенерационными стоками сахарорафинадных заводов / Н.С. Ковалев, Е.В. Куликова // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2016. – Вып. № 4 (51). – С. 140-146.

104. Ковалев Н.С. Снижение скользкости покрытий при зимнем содержании автомобильных дорог / Н. С. Ковалев, В. И. Ромасев, В. А. Князев // Научные исследования и их практическое применение : сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. – Одесса, 2005. – Том 8. Технические науки. – С. 53-57.

105. Ковалев Н.С. Способ возведения оснований дорожных одежд из конверторных шлаков / Н.С. Ковалев, Б.Ф. Соколов // Информационный листок № 143-81 Воронежского ЦНТИ. – 4 с.

106. Ковалев Н.С. Способ установления коэффициента перехода от лабораторных циклов замораживания-оттаивания к реальным при эксплуатации покрытий / Н.С. Ковалев // Информационный листок № 143-81 Воронежского ЦНТИ, 1981. – 4 с.

107. Ковалев Н.С. Способы утилизации некоторых регенератов ионообменных смол при изготовлении асфальтобетонных смесей / Н.С. Ковалев // Научный вестник ВГАСУ. Серия : Дорожно-транспортное строительство. – 2004. – Вып. 3. – С. 151-156.

108. Ковалев Н.С. Строительные материалы с добавкой пульпы гипохлорита кальция / Н.С. Ковалев // Утилизация отходов промышленности при строительстве и ремонте дорожных одежд на юге РСФСР. – Ростов-на-Дону, 1988. – С. 132-135.

109. Ковалев Н.С. Строительство внутрихозяйственных автомобильных дорог из местных материалов и отходов промышленности / Н.С. Ковалев, Н.А. Рязанов // Эколого-

мелиоративные вопросы землеустройства : сборник научных трудов. – Воронеж, 1991. – С. 88-92.

110. Ковалев Н.С. Теоретические предпосылки и экспериментальное обоснование морозостойкости шлакоасфальтобетонных смесей / Н.С. Ковалев // Применение местных дорожно-строительных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1979. – Вып. 3. – С. 3-17.

111. Ковалев Н.С. Теоретическое обоснование и пути применения активных материалов в дорожном строительстве / Н.С. Ковалев // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2013. – Вып. 4 (39). – С. 314-322.

112. Ковалев Н.С. Улучшение коррозионных свойств асфальтобетона на природных каменных материалах с применением гранулированного доменного шлака / Н.С. Ковалев, Вл. Подольский, А.А. Быкова, Е.Н. Отарова // Дороги и мосты. – 2014. – Вып. 32/2. – С. 212-249.

113. Ковалев Н.С. Улучшение свойств асфальтобетона и противогололедных асфальтобетонных покрытий : монография / Н.С. Ковалев. – Воронеж : ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2017. – 182 с.

114. Ковалев Н.С. Улучшение структурно-механических свойств строительных конгломератов добавками регенератов ионообменных смол / Н.С. Ковалев, В.В. Гладнев // Высокие технологии в экологии : труды 8-ой международной научно-практической конференции. – Воронеж, 2005. – С. 162-165.

115. Ковалев Н.С. Улучшение структурно-механических свойств цемента- и асфальтобетонов добавками регенератов / Н.С. Ковалев, А.И. Сысоев // Резервы стабилизации аграрного производства : тез. докл. международной научно-практической конференции. – Воронеж, 1996. – С. 186-187.

116. Ковалев Н.С. Улучшение транспортной инфраструктуры населенных мест с использованием местных материалов и отходов промышленности / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова. – Актуальные проблемы природообустройства, кадастра и землепользования : материалы международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию факультета зем-

леустройства и кадастров ВГАУ. – Часть II. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2016. – С. 77-82.

117. Ковалев Н.С. Улучшение экологии водных ресурсов / Н.С. Ковалев // I Международная научно-практическая Интернет-конференция «Современное экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты рационального природопользования» посвященная 25-летию ФГБНУ «Прикаспийский научно-исследовательский институт аридного земледелия» – с. Соленое Займище: ФГБНУ, 2016. С. 299-301.

118. Ковалев Н.С. Улучшение экологии водных ресурсов путем утилизации регенератов сточных вод / Н.С. Ковалев, В.В. Адерихин, О.П. Семенов // XVIII пленарное межвузовское координационное совещание по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов : сборник статей. – Курск, 2003. – С. 140-141.

119. Ковалев Н.С. Улучшение эксплуатационных и структурно-механических свойств асфальтобетонных покрытий : монография / Н.С. Ковалев. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2016. – 183 с.

120. Ковалев Н.С. Уменьшение толщины морозозащитных слоев дорожных одежд / Н.С. Ковалев // Строительство автомобильных дорог. – Ленинград, 1978. – С. 35-39.

121. Ковалев Н.С. Утилизация регенератов ионообменных смол / Н.С. Ковалев // Нетрадиционные материалы и технологии в строительстве и эксплуатации автомобильных дорог. – Ростов-на-Дону, 1992. – С.48-53.

122. Ковалев Н.С. Утилизация регенератов ионообменных смол при изготовлении асфальтобетонных смесей для строительства сельских дорог / Н.С. Ковалев // Соціально-Економічні та екологічні і охоронин земель в умовах реформування земельних відносин : міжнародна науково-практична конференція. – Харків. 2003. – С. 48-51.

123. Ковалев Н.С. Утилизация регенератов ионообменных фильтров в сельском дорожном строительстве / Н.С. Ковалев // Эколого-мелиоративные аспекты рационального использования водных и земельных ресурсов. – Воронеж, 1990. – С. 207-211.

124. Ковалев Н.С. Утилизация регенератов сточных вод с целью улучшения экологии водных / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова. – Актуальные проблемы землеустройства и кадастров на современном этапе : материалы III Международной научно-практической конференции 4 марта 2016 г., Пенза / [под общ. ред. Т.И. Хаметова, А.И. Чурсина и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2016. – С. 121-124.

125. Ковалев Н.С. Утилизация регенерационных стоков путем использования в производстве стройматериалов / Н.С. Ковалев, В.М. Тягунова, М.В. Рожкова // Замкнутые технологические системы водопользования и утилизации осадков сточных вод в промышленности : Республиканская научно-техническая конференция. – Кишнев, 1985. – С. 116-117.

126. Ковалев Н.С. Утилизация регенерационных стоков сахарорафинадных заводов / Н.С. Ковалев. – Экспресс-обзор ВНИИЭСМ, серия 11, Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. – Вып. 6. – М., 1990. – 63 с.

127. Ковалев Н.С. Холодные асфальтобетонные смеси для строительства сельских дорог / Н.С. Ковалев // Новые строительные материалы и конструкции для сельского строительства : научные труды. Московский ордена Трудового Красного Знамени институт инженеров землеустройства. Москва, 1985. – С. 23-28.

128. Ковалев Н.С. Холодный асфальтобетон на основе шлакового песка для строительства сельских автомобильных дорог / Н.С. Ковалев // Современные проблемы землепользования Центрального Черноземья России : Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – Воронеж, ВГАУ, 1997. – С. 23-25.

129. Ковалев Н.С. Экономическая эффективность применения шлаковых материалов в асфальтобетонных смесях / Н.С. Ковалев // Ресурсы и эффективность строительства. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – С. 144-147.

130. Ковалев Н.С. Экспериментально-теоретическое обоснование назначения количества циклов замораживания-оттаивания шлакоасфальтобетона в лабораторных условиях / Н.С. Ковалев // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитекту-

ра. – 1983. – № 4. – С. 116-119.

131. Ковалев Н.С. Эффективные добавки в асфальтобетонные смеси / Н.С. Ковалев // Сельское строительство. – 1983, – №2. – С. 14.

132. Колбановская А.С. Поверхностно-активные добавки улучшают свойства битумоминеральных смесей и повышают их долговечность / А.С. Колбановская, А.Р. Давыдова // Автомобильные дороги. – 1959. – № 11. – С. 15-16.

133. Колесников С.В. Использование шлаковых материалов для устройства внутрихозяйственных дорог / С.В. Колесников, Н.С. Ковалев // Актуальные вопросы землепользования и землеустройства : тез. докладов XIII студенческой конференции ВГАУ. – Воронеж, 1998. – С. 60-61.

134. Колесникова Н.Н. Утилизация регенератов ионообменных фильтров в сельском строительстве / Н.Н. Колесникова, Н.С. Ковалев // Актуальные направления стабилизации и развития агропромышленного производства : материалы I студенческой научной конференции ВГАУ. – Воронеж, 1999. – С. 97-98.

135. Королев И.В. Процессы структурообразования в битумах, наполненных минеральными порошками / И.В. Королев, В.В. Бутова // Труды СоюздорНИИ, 1970. – Вып. 46. – С. 161-167.

136. Коротких С.А. Влияние регенератов Воронежского завода горнообогатительного оборудования на сроки схватывания и кинетику твердения цемента / С.А. Коротких, Н.С. Ковалев // Теория и практика научного развития АПК : материалы II студенческой научной конференции ВГАУ. – Воронеж, 2003. – С. 246-247.

137. Косогляд Е.С. О влиянии неоднородности структуры на трещиностойкость асфальтобетонов / Е.С. Косогляд, В.Г. Пашковский, Н.В. Михайлов // Труды СоюздорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 232 – 239.

138. Кравченко И.В. Способ внедрения ускорителей твердения в цемент / И.В. Кравченко // Цемент. – 1973. – № 2.

139. Крылов Б.А. Повышение прочности и интенсификации твердения бетона введением добавок / Б.А. Крылов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 14-16.

140. Лесниченко А.А. Применение математического планирования при изучении свойств строительных материалов / А.А. Лесниченко, А.Н. Бондарева, Н.С. Ковалев // Молодежный вектор развития молодежной науки : материалы 66-й студенческой научной конференции. – Ч. II. – Воронеж : ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2015. – С 84-90.

141. Матлаков Н.В. Регулирование процессов формирования покрытий из теплого асфальтобетона применительно к условиям Западной Сибири / Н.В. Матлаков // Труды СоюздорНИИ. – 1969. – Вып. 34. – С. 78-83.

142. Михайлов Н.В. Физико-химическая механика асфальтового бетона / Н.В. Михайлов // Материалы работ симпозиума по структуре и структурообразованию в асфальтобетоне. – Москва : СоюздорНИИ, 1968. – С.18-27.

143. Пащенко А.А. Влияние солей хлоридов на кинетику твердения портландцемента / А.А. Пащенко, В.В. Чистяков, Ю.М. Дорошенко // Известия вузов : Строительство и архитектура. – 1978. – № 7. – С. 76-79.

144. Подольский Вл. П. Влияние углеродсодержащего минерального порошка на эксплуатационные свойства песчаного асфальтобетона / Вл. П. Подольский [и др.] // Повышение долговечности транспортных сооружений и безопасности дорожного движения : сб. науч. тр. Всерос. науч.-практ. конф. – Казань : КГАСУ, 2008. – С. 26-31.

145. Пономарев И.Ф. Исследование и разработка способа регулирования свойств цемента. / И.Ф. Пономарев // НИИЦемент, 1980.

146. Пономарев И.Ф. Исследование и разработка способа регулирования свойств цемента путем введения при помеле сульфоалкмосиликатной добавки. Автореф. канд. дисс. – М., НИИЦемент, 1979. – 25 с.

147. Попов П.В. Опыт применения добавок в производстве сборного железобетона / П.В. Попов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9.

148. Пospelова М.А. Регулирование кинетики твердения цементных систем химическими добавками: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М.А. Пospelова. – Белгород.: БГТУ, 2003. – 19с.

149. Расстегаева Г.А. Влияние температурного режима приготовления битумошлаковой смеси на ее физико-механические свойства / Г.А. Расстегаева, В.Г. Еремин, Н.С. Ковалев // Применение местных дорожно-строительных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве : сборник научных трудов. – Воронеж : Изд-во Воронежского университета, 1976. – Вып. I. – С. 87-94.

150. Расстегаева Г.А. Холодный шлаковый асфальтовый бетон / Г.А. Расстегаева, Л.И. Руднев, С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев // Применение местных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве. – Воронежский государственный университет. – Воронеж, 1980. – С. 65-73.

151. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

152. Реветнев А.С. Улучшение структурно-механических свойств асфальтобетона регенератами Самарского машиностроительного завода / А.С. Реветнев, Н.С. Ковалев // Теория и практика научного развития АПК : материалы ЛП студ. научн. конф. – Воронеж, 2003. – С. 248-249.

153. Розенберг Т.И. Механизм действия добавок электролитов на структуру цементного камня и бетона / Т.И. Розенберг // Бетон и железобетон. – 1977, – № 7.

154. Руденский А.В. Исследование водоустойчивости битумоминеральных материалов / А.В. Руденский, И.М. Горшков // Труды ГипродорНИИ. – 1973. – Вып. 7. – С. 46-51.

155. Руководство по подбору составов тяжелого бетона / НИИ бетона и железобетона Госстроя СССР. – Москва : Стройиздат, 1979. – 103 с.

156. Руководство по применению химических добавок в бетоне. – Москва : Стройиздат, 1980. – 55 с. (Дата актуализации: 12.02.2016).

157. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны / И.А. Рыбьев. – Москва : Высшая школа, 1969. – 306 с.

158. Рязанов Н.А. Внутрихозяйственные дороги из местных строительных материалов / Н.А. Рязанов, Н.С. Ковалев // Достижения аграрной науки – стабилизации сельскохозяйственного производства. – Воронеж, 1991. – С. 110-111.

159. Самодуров С.И. Покрытия автомобильных дорог из битумошлаковых смесей / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Е.В. Матвеев, Н.С. Ковалев, С.М. Маслов, В.Е. Еремин // Материалы VI Всесоюзного научно-технического совещания по основным направлениям научно-технического прогресса в дорожном строительстве. – Балашиха, 1976, – Вып. 4. – С 57-59.

160. Самодуров С.И. Асфальтовый бетон с применением шлаковых материалов / С.И. Самодуров. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 106 с.

161. Самодуров С.И. Битумоминеральные смеси на шлакопемзовом песке / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев и др. // Использование местных каменных материалов и отходов промышленности в строительстве и эксплуатации автомобильных дорог : тезисы докл. и сообщ. на конф. – Москва : СоюздорНИИ, 1974. – С. 42-43.

162. Самодуров С.И. Взаимодействие шлаковых материалов с битумом / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев, В.Г. Еремин // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитектура. – 1975. – № 1. – С. 157-160.

163. Самодуров С.И. Гранулированные доменные шлаки и шлакопемзовые пески в дорожном строительстве / С.И. Самодуров. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1975. – 184 с.

164. Самодуров С.И. Исследование взаимодействия поверхности минерального материала с битумом методами молекулярной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и термографии / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, В.Е. Еремин, Е.В. Матвеев, Н.С. Ковалев // Материалы XXVIII (1973 г.) научно-технической конференции Воронежского инженерно-строительного института. – Воронеж, 1975. – С. 112-115.

165. Самодуров С.И. Исследование теплопроводности битумошлаковых смесей / С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев // Материалы XXVI (1971 г.) научно-технической конференции Воронежского инженерно-строительного института. – Воронеж, 1971. – С. 154-155.

166. Самодуров С.И. К вопросу старения битума в битумошлаковых смесях / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева,

Н.С. Ковалев, В.Г. Еремин // Материалы XXIX научно-технической конференции ВИСИ. – Воронеж, 1975. – С. 97-98.

167. Самодуров С.И. К обоснованию температурного режима приготовления битумошлаковых смесей / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев и др. // Использование местных каменных материалов и отходов промышленности в строительстве и эксплуатации автомобильных дорог : тез. докладов и сообщений конференции. – Москва : СоюздорНИИ, 1974. – С. 44.

168. Самодуров С.И. Методика определения теплопроводности смесей из гранулированных доменных шлаков и битума / С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитектура. – 1971. – № 1. – С. 140-142.

169. Самодуров С.И. О долговечности битумошлаковых покрытий автомобильных дорог / С.И. Самодуров, С.М. Маслов, Н.С. Ковалев // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитектура. – 1976. – № 8. – С. 147-151.

170. Самодуров С.И. Применение метода математического планирования экстремальных экспериментов для изучения свойств асфальтобетона / С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев, Н.И. Сулин // Применение местных материалов и отходов промышленности в дорожном строительстве. – Воронеж : Изд-во Воронежского университета, 1978. – Вып. 2. – С. 32-40.

171. Самодуров С.И. Применение отходов дробления литого шлакового щебня для строительства автомобильных дорог / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев // Экспресс-информация ЦБНТИ Минавтодора РСФСР. – 1974. – № 13. – С. 1-6.

172. Самодуров С.И. Применение шлакопемзового песка в покрытиях автомобильных дорог / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев и др. // Обзорная информация ЦБНТИ Минавтодора РСФСР. – 1972. – № 4. – С. 3-18.

173. Самодуров С.И. Способ подготовки образцов асфальтобетонов к испытаниям на прочность при сжатии и растяжении при изгибе и расколе / С.И. Самодуров, Б.Ф. Соколов, Н.С. Ковалев // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитектура. – 1980. – №10. – С. 86-89.

174. Самодуров С.И. Термохимические процессы в битумо-

мошлаковых смесях, приготовленных на гранулированном доменном шлаке Новолипецкого металлургического завода / С.И. Самодуров, Г.А. Расстегаева, Н.С. Ковалев, В.Г. Еремин // Изв. вузов. Серия : Строительство и архитектура. – 1973. – № 6. – С. 138-141.

175. Сизов В.П. О несовершенстве стандартов на цемент / В.П. Сизов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 10. – С. 28-29.

176. Склярова О.Н. Немецкий язык. Применение подразделений и эксплуатация средств инженерно-аэродромного обеспечения полетов авиации : учебное пособие / О.Н. Склярова, Е.Н. Отарова. – Воронеж, ВУНЦ ВВС «ВВА», 2016. – 135 с.

177. Скубаева Т.А. Комплексное воздействие рецептурных и климатических факторов на асфальтобетон / Т.А. Скубаева, С.И. Рожкова, Н.С. Ковалев // Молодежный вектор развития аграрной науки : материалы 64-й научной студенческой конференции. Воронежский государственный аграрный университет. – Часть II. – Воронеж: ВГАУ, 2013. – С. 128-132.

178. Славянский А.А. Сахар: назначение, свойства и производство / А.А. Славянский. – М.: МГУТУ, 2012. – 215 с.

179. Соколов Б.Ф. Способ подготовки образцов асфальтобетонов к испытаниям на прочность при сжатии и растяжении при изгибе и расколе / Б.Ф. Соколов, С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1980. – № 10. – С. 86-89.

180. Соколов Б.Ф. Способ прогнозирования сроков службы асфальтобетонного покрытия при заданных эксплуатационно-климатических условиях / Б.Ф. Соколов, Н.С. Ковалев // Информационный литок № 201-80 Воронежского ЦНТИ, 1980. – 4 с.

181. Сотникова В.Н. Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями некондиционных минеральных порошков для асфальтобетона / В.Н. Сотникова // Труды СоюздорНИИ, 1969. – Вып 34. – С. 189-193.

182. Стремиллова Н.В. Влияние солей азотной кислоты на сроки и кинетику схватывания цементного теста / Н.В. Стремиллова, Д.А. Куяныц, В.С. Ворвулева, Н.С. Ковалев // Молодежный вектор развития аграрной науки : материалы 66-й студен-

ческой научной конференции. – Ч. II. – Воронеж : ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2016. – С 106-111.

183. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев. – Ленинград, Стройиздат, 1974. – 190 с.

184. Тарнаруцкий Г.М. Механизм влияния ПАВ на реологические свойства цемента / Г.М. Тарнаруцкий, Б.Э. Юдович // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи : доклады IV Всесоюзного симпозиума. – Юрмала, Рижский политехнический институт, 1982. – С.169.

185. Тарнаруцкий Г.М. Новые пластифицирующие добавки к цементу и бетону / Г.М. Тарнаруцкий // Цемент. – 1980. – № 9. – С. 18-22.

186. Титова Ю.Г. Укрепление шлаков в основаниях дорожных одежд / Ю.Г.Титова, Н.С. Ковалев // Молодежный вектор развития аграрной науки : материалы 67 студенческой научной конференции. – Воронеж : ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2017. – С 175-179.

187. Фалеева Е.В. Исследование свойств дегтебетонных смесей с добавками пульпы гипохлорита кальция / Е.В. Фалеева, Н.С. Ковалев // Творчество молодых и аграрная наука XXI века : материалы 56 студенческой научной конференции. – Ч. II. – Воронеж, 2005. – С. 71-74.

188. Фалеева Е.Н. Способы уменьшения толщины морозозащитных слоев дорожных одежд с асфальтобетонными покрытиями / Е.Н. Фалеева, Н.С. Ковалев // Аграрной науке XXI века – творчество молодых : материалы LIII студенческой конференции / ВГАУ, 2002. – С. 234-236.

189. Фыгина А.А. Влияние вида цемента на свойства цементного теста с добавками регенератов / А.А. Фыгина, Н.В. Шушкова, Ю.А. Парфенова, Н.С. Ковалев // Молодежный вектор развития молодежной науки : материалы 66-й студенческой научной конференции. – Ч. II. – Воронеж : ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2016. – С 130-134.

190. Шамшева Ю.Ю. Утилизация регенератов ионообменных смол / Ю.Ю. Шамшева, Н.С. Ковалев // Актуальные направления стабилизации и развития агропромышленного производства : материалы L студенческой научной конференции ВГАУ. – Воронеж, 1999. – С. 99-101.

191. Шаталов Р.В. Асфальтобетонные покрытия с повышенной шероховатостью / Р.В. Шаталов, Н.С. Ковалев // Актуальные направления стабилизации и развития агропромышленного производства : материалы LI студенческой научной конференции ВГАУ. – Воронеж, 2000. – С. 113-114.

192. Шаталов Р.В. Строительные материалы с добавкой пульпы гипохлорита кальция / Р.В. Шаталов, Н.С. Ковалев // Актуальные направления стабилизации и развития АПК в XXI веке : материалы LII студенческой научной конференции. – Воронеж, 2001. – С. 187-189.

193. Шестоперов С.В. Дорожно-строительные материалы / С.В. Шестоперов. – Москва, 1966. – 329 с.

194. Эккель С.В. Исследование дорожных бетонов высокой прочности с комплексными химическими добавками, включающими суперпластификатор / С.В. Эккель // Тезисы докладов на Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов. – Москва, 1981.

195. Tamann G. Chemische Reaktionen in Pulverformigen Gemengen zweier Kristalfarten Z. Anorgan. Chem. 1925. – № 149.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТОВ И ЦЕМЕНТО- БЕТОНОВ.....	5
1.1. Виды добавок для цементов и цементобетонов ...	5
1.2. Влияние химических добавок на свойства це- ментных составов.....	6
1.3. Классификация добавок для бетонов и строи- тельных растворов.....	10
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНО- ГО ТЕСТА С СОЛЯМИ И РЕГЕНЕРАТАМИ ИОНО- ОБМЕННЫХ СМОЛ.....	13
2.1. Задачи исследования и характеристика регене- ратов ионообменных смол.....	13
2.2. Методика определения нормальной густоты це- ментного теста.....	15
2.3. Методика проведения экспериментальных ра- бот.....	18
2.4. Влияние отдельных солей, входящих в состав регенератов, на сроки и кинетику схватывания цементного теста.....	19
2.5. Кинетика твердения цементного теста с добав- ками солей.....	30
2.6. Сроки и кинетика схватывания цементного теста с добавками регенератов.....	48
2.7. Кинетика твердения цементного теста с добав- ками регенератов.....	56
ГЛАВА 3. ЦЕМЕНТНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ С ДОБАВКАМИ РЕГЕНЕРАТОВ.....	66
3.1. Характеристика материалов.....	66
3.2. Исследование влияния добавок регенератов на свойства цементно-минеральных смесей.....	67
3.3. Влияние вида цемента на свойства цементного теста с добавками регенератов.....	74
3.4. Влияние вида цемента на свойства цементно- минеральных смесей с добавками регенератов... ..	81

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ СТОКОВ САХАРОРАФИНАДНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТОВ.....	85
4.1. Характеристика регенерационных стоков и цементов	85
4.2. Влияние производственных регенерационных стоков на сроки схватывания и кинетику твер- дения цемента.....	88
4.3. Влияние модельных составов на нормальную густоту, сроки схватывания и кинетику тверде- ния цемента.....	96
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРАТОВ ИОНООБ- МЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДОРОЖНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА.....	119
5.1. Асфальтобетон из активированных минераль- ных материалов.....	119
5.2. Теоретические предпосылки использования гра- нулированных шлаков в асфальтобетонных сме- сях.....	122
5.3. Асфальтобетонные смеси на основе гранулиро- ванных ваграночных шлаков.....	125
5.4. Улучшение структурно-механических свойств асфальтобетона на природном песке.....	134
5.5. Асфальтобетонные смеси с активированным минеральным порошком	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	146

Научное издание

**Ковалев Николай Сергеевич
Отарова Екатерина Николаевна**

**УТИЛИЗАЦИЯ РЕГЕНЕРАТОВ ИОНООБМЕННЫХ
СМОЛ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И РЕМОНТЕ
АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ**

Монография

Редактор А.Б. Меснянкин
Корректор А.Б. Меснянкин
Компьютерная верстка И.А. Остапенко

Подписано в печать 24.05.2018. Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага кн.-журн. Печать офсетная.
Гарнитура Таймс. П. л. 10,75.
Тираж 500 экз. Заказ № 17799

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»
Типография ВГАУ
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1